# FRESENIUS'
# ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

131. BAND

SECHSTES (SCHLUSS-) HEFT

MIT 6 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1950

Z.anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,**
**Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

**J. F. Bergmann**
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 99

**Springer-Verlag**
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40

Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

**Vertriebsvertretungen im Ausland:**

| | |
|---|---|
| **Schweiz** | — Lange, Maxwell & Springer A.G., Schützenmattstr. 43, Basel |
| **England, U.S.A. und übriges Ausland** | — Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London W. C. 2 |

Band 131 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 6

## Originalabhandlungen.

Seite

**Wilberg, E.,** Flammenphotometrische Lithium-Bestimmung. Mit 2 Textabbildungen . . . . . 405

**Norwitz, G.,** Elektrolytische Abscheidung von Kupfer und Arsen aus chlorwasserstoffsauren Lösungen . . . . . 410

**Norwitz, G.,** Eine Methode zur elektrolytischen Trennung des Kupfers von kleinen Mengen Wismut . . . . . 412

**Norwitz, G.,** Bemerkungen zur Bestimmung des Antimons in Kupfer-Legierungen . . . . . 414

**Sarudi (v. Stetina), I.,** Die Trennung des Zirkoniums als Arsenat von Eisen, Aluminium, Thorium und Cerium . . . . . 416

**Sarudi (v. Stetina), I.,** Zum Freiberger Aufschluß . . . . . 424

**Koch, F. J.,** KJELDAHL-Aufschluß mit Zusatz von Überchlorsäure . . . . 426

**Gädeke, A.,** Schnellmethode zur Bestimmung von Natriumalginat . . . . 428

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Universität Jena
(Direktor: Prof. Dr. G. MICHAEL).

# Flammenphotometrische Lithium-Bestimmung.

Von
E. WILBERG.

Mit 2 Textabbildungen.

*(Eingegangen am 4. Juli 1950.)*

Kürzlich hat H. RIEHM[1] in dieser Zeitschrift seine Erfahrungen über die flammenphotometrische Bestimmung von Kalium, Natrium und Calcium mitgeteilt und ihre Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt.

Physiologische Untersuchungen unseres Institutes über die Stoffaufnahme und Plasmastruktur ließen es wünschenswert erscheinen, auch noch andere, insbesondere kolloidchemisch extremer wirkende Ionen in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen. Aus diesem Grunde erweiterten wir die flammenphotometrische Methode auch auf die Bestimmung von Lithium. Unsere Erfahrungen darüber seien in Kürze mitgeteilt.

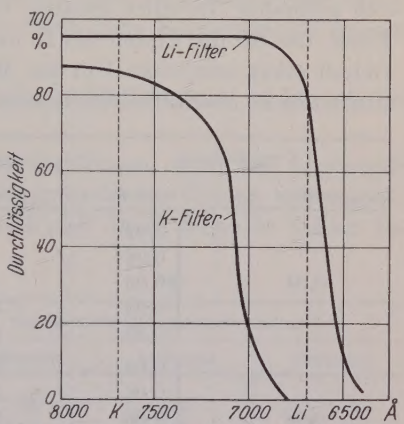



Abb. 1*. Prozentuale Durchlässigkeit des K- und des Li-Filters in verschiedenem Spektralbereich. Die benutzten K- und Li-Spektrallinien sind punktiert gekennzeichnet.

Wir verwendeten ein Flammenphotometer mit einer Acetylen-Preßluftflamme (~ 0,35 atü Luftdruck und 40 mm $H_2O$-Säule Acetylen), wie es für die K-Serienbestimmung etwa in der Bodenkunde üblich ist, ferner eine Selensperrschichtzelle und ein Multiflexgalvanometer G 2 (Fa. B. Lange, Berlin). Zur selektiven Absorption standen 2 Glasfilter zur Verfügung: Ein Rotfilter für die Li-Bestimmung (RG 5) von der Fa. Carl Zeiß und später ein Interferenzfilter der Fa. Zeiß (I. F. 41/3, $\lambda$ max 671,7 und 454,3 mμ, D max 44,3% und 60,4%), in Kombination mit einem Rotfilter (RG 5).

### *1. Anwendung des Rotfilters.*

Die Li-Bestimmung in reinen Chlorid-Lösungen (0,02—0,20 mval) bietet natürlich keine Schwierigkeiten. Im Gemisch mit anderen Kationen stören Na und Ca auch bei Anwendung höherer Konzentrationen nicht, wohl aber das Kalium. Da aber nicht bloß in unserem Falle, sondern auch

* Die Kurven sind freundlicherweise von der Fa. Zeiß zur Verfügung gestellt worden.

bei anderen Analysen gerade Kalium ein häufiger Begleiter des Li sein wird, schien es zweckmäßig, eine Trennung dieser beiden Kationen zu prüfen. Das Li-Filter ist für die roten Spektrallinien des Kaliums so weitgehend durchlässig (s. Abb. 1, S. 405), daß zur Bestimmung des Kaliums bei Verwendung sowohl dieses Filters als auch des spezifischen K-Filters fast die gleiche Eichkurve benutzt werden kann. Diese Tatsache läßt sich benutzen, denn es zeigt sich, daß sich innerhalb gewisser Grenzen die Galvanometerausschläge in K-Li-Gemischen bei Verwendung dieses Rotfilters genau addieren, z. B.

| | | |
|---|---|---|
| 0,18 mval Li/100 ml | Ausschlag: | 83 Skalenteile |
| 0,12 mval K/100 ml | Ausschlag: | 52 Skalenteile |
| | Summe: | 135 Skalenteile |

Dieser Ausschlag von 135 Skalenteilen wurde im Gemisch auch tatsächlich gefunden. In einer zweiten Bestimmung mit dem spezifischen K-Filter, das für die Linien des Li undurchlässig ist, läßt sich dann der K-Gehalt allein ermitteln. Um den Meßbereich und den Grad der Übereinstimmung zu charakterisieren, seien einige Werte aufgeführt:

| Versuchslösung | | Galvanometer-Ausschlag in Skalenteilen | | |
|---|---|---|---|---|
| mval Li | mval K | gefunden | berechnet* | Differenz |
| 0,04 | 0,02 | 56 | 57 | — 1 |
| | 0,04 | 72 | 70 | + 2 |
| | 0,06 | 93 | 90 | + 3 |
| | 0,08 | 117 | 120 | — 3 |
| | 0,10 | 148 | 146 | + 2 |
| 0,08 | 0,02 | 102 | 105 | — 3 |
| | 0,04 | 115 | 118 | — 3 |
| | 0,06 | 138 | 138 | ± 0 |
| | 0,08 | 160 | 168 | — 8 |
| | 0,10 | 185 | 194 | — 9 |
| 0,14 | 0,12 | 117 | 118 | — 1 |
| | 0,14 | 127 | 130 | — 3 |
| | 0,16 | 137 | 143 | — 6 |
| | 0,18 | 148 | 158 | — 10 |
| | 0,20 | 158 | 168 | — 10 |
| 0,18 | 0,12 | 135 | 135 | ± 0 |
| | 0,14 | 147 | 147 | ± 0 |
| | 0,16 | 155 | 160 | — 5 |
| | 0,18 | 167 | 175 | — 8 |
| | 0,20 | 174 | 185 | — 11 |
| 0,20 | 0,12 | 142 | 143 | — 1 |
| | 0,14 | 156 | 155 | + 1 |
| | 0,16 | 159 | 168 | — 9 |
| | 0,18 | 174 | 183 | — 9 |
| | 0,20 | 180 | 193 | — 13 |

* berechnet durch Addition der Skalenteile einer reinen Li- und einer reinen K-Lösung.

Ein Vergleich der berechneten und der gefundenen Werte ließ erkennen, daß die Übereinstimmung bei nicht allzu hohen Konzentrationen unseres Bereiches ganz brauchbar ist. Dieser Bereich muß deshalb durch entsprechendes Verdünnen eingehalten werden. Bei Überschreiten einer gewissen Grenze bei etwa 150—160 Skalenteilen, also bei höherer Konzentration, liegen dann regelmäßig die gefundenen Werte stärker unter den berechneten. Dieselbe Erscheinung beobachtete auch GERLACH[2]. Er schreibt: „Bei konstant gehaltener Konzentration eines Elementes in der Lösung wird unter gleichen Aufnahmebedingungen die Intensität seiner Spektrallinien mit zunehmender Konzentration an anderen Elementen geringer. Als Grund hierfür wurde der mit zunehmender Dichte und zunehmender Viskosität der Lösung geänderte Zerstäubungsmechanismus erkannt. So konnte man die gleiche Veränderung der Intensität der Li- und Na-Linien durch hohe Konzentration irgendeines Salzes erreichen.

Die absolute Intensität ist bei stark sauren Lösungen anders als bei neutralen."

Der Abfall der Intensität der Spektrallinien, d. h. die wachsende Differenz zwischen berechneten und gefundenen Werten mit zunehmender Konzentration der Lösung ließ sich durch folgende Zahlen bestätigen:

| Versuchslösung | | Galvanometer-Ausschlag in Skalenteilen | | |
|---|---|---|---|---|
| mval Li | mval K | gefunden | berechnet | Differenz |
| 0,40 | 0,20 | 62 | 66 | — 4 |
| | 0,50 | 111 | 137 | — 26 |
| | 0,80 | 137 | 167 | — 30 |
| 0,60 | 0,60 | 165 | 217 | — 52 |
| | 0,80 | 176 | 237 | — 61 |

Aus diesem Grunde muß der eingangs erwähnte Konzentrationsbereich bis etwa 0,2 mval/100 ml eingehalten werden.

Auch der von GERLACH erwähnte Einfluß des Aciditätsgrades ließ sich im vorliegenden Falle bestätigen. Zur Messung saurer Lösungen müssen deshalb Standardlösungen verwendet werden, die in ihrer Acidität auf die Analysenlösungen abgestimmt sind.

Für die Bestimmung der beiden Kationen Li und K in zu analysierenden Lösungen wurde nun folgendermaßen verfahren:

Mit eingesetztem Li-Filter, das Linien beider Kationen durchläßt, werden die Analysenlösungen in üblicher Weise gemessen. Man bestimmt dabei also zunächst die Summe Li + K in den zu untersuchenden Lösungen und ermittelt gleichzeitig die entsprechenden Eichkurven für die reinen Li- u. K-Lösungen.

Dann wird das Filter gewechselt und das K-Filter eingesetzt und nun die Werte des Kaliums allein bestimmt, die dann von den ersteren abzuziehen sind und den Li-Gehalt ergeben. Zweckmäßig verfährt man dabei so, daß man zur Einsparung einer neuen Eichkurve die K-Eichwerte durch das K-Filter angleicht an die durch das Li-Filter gemessenen, indem man den Galvanometer-Widerstand geringfügig nachstellt. Dann gilt die gleiche Eichkurve für beide Filter und man hat die Skalenteile der Kalifiltermessung von denen der Li-Filter-Messung zu subtrahieren, um den Li-Gehalt zu bestimmen. Ein einfacherer Weg war nicht möglich.

Um die Fehlergrenze der Methode unter praktischen Verhältnissen etwa für Pflanzenaschenlösungen, bei denen an Kationen außer Li und K vor allem Ca und Na mit enthalten sind, abzuschätzen, wurden Pflanzenaschen von je 100 Roggenpflanzen, die nach Art der sogenannten NEUBAUER-Untersuchungen auf verschiedenen Böden gewachsen waren und deren Kaligehalt bekannt war, mit gestaffelten Li-Zusätzen versehen und analysiert. Als Beispiel seien wieder einige Werte angegeben:

| Ermittelter K-Gehalt der Aschenlösung | Zusatz mval Li | Gefunden mval Li |
|---|---|---|
| 0,20 mval K | 0,100 | 0,106 |
| 0,22 mval K | 0,100 | 0,098 |
| 0,13 mval K | 0,160 | 0,140 |
| 0,18 mval K | 0,200 | 0,205 |
| 0,18 mval K | 0,200 | 0,204 |
| 0,25 mval K | 0,200 | 0,180 |

Die Fehlergrenze für die Li-Bestimmung liegt diesen Beispielen zufolge in der Größenordnung von etwa 10%.

Die Fehlergrenze für die K-Bestimmung ist erwartungsgemäß kleiner, sie kann nach RIEHM[1] mit etwa 3% angenommen werden.

*2. Anwendung des Interferenzfilters.*

Das Interferenzfilter vereinfacht nun die Li-Bestimmung recht erheblich, da auch die Gegenwart von Kalium die Werte nicht wesentlich beeinflußt. Es setzt allerdings zur Bestimmung höhere Konzentrationen voraus. Der Meßbereich lag für unsere Apparatur zwischen 0,2—2,0 mval = 1,4—14 mg Li/100 ml, also 10mal höher, als der Meßbereich des Rotfilters.

Über den geringfügigen Einfluß des Kaliums gibt folgende Tabelle Aufschluß:

| mval Li mval K | Skalenteile | mval Li mval K | Skalenteile | mval Li mval K | Skalenteile |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 + 0 | 36 | 0,2 + 0,8 | 40 | 1,0 + 0,4 | 137 |
| 0,2 + 0,2 | 37 | 0,2 + 1,0 | 41 | 1,0 + 0,6 | 138 |
| 0,2 + 0,4 | 38 | 1,0 + 0 | 135 | 1,0 + 0,8 | 139 |
| 0,2 + 0,6 | 39 | 1,0 + 0,2 | 136 | 1,0 + 1,0 | 140 |

Bei Gegenwart relativ größerer K-Mengen lassen sich also die Werte durch Subtraktion der dem Kalium zukommenden Ausschläge korrigieren. Na und Ca wirken sich auch bei 10fachem Überschuß nicht aus, dagegen spielt der Aciditätsgrad wieder eine Rolle (Abb. 2), der bei der Herstellung der Eichlösungen berücksichtigt werden muß.

Zur Prüfung der Fehlergrenze und der Brauchbarkeit des Filters wurden auch hier wieder Aschenlösungen von Roggenpflanzen mit gestaffelten Zusätzen von Li verwendet. Unter Berücksichtigung des K-Gehaltes wurden bei einer Reihe von Kontrollmessungen z. B. folgende Ergebnisse erzielt:

| Ermittelter K-Gehalt der Aschenlösg. in mval | Zusatz mval Li | Gefunden mval Li |
|---|---|---|
| 0,40 | 0,20 | 0,20 |
| 0,79 | 0,40 | 0,41 |
| 0,57 | 0,40 | 0,41 |
| 0,73 | 0,80 | 0,82 |
| 0,82 | 1,00 | 1,00 |
| 0,46 | 1,00 | 1,04 |

Es ergibt sich aus diesen und anderen gefundenen Werten, daß mit einem Analysenfehler größenordnungsmäßig von annähernd 2—3% zu rechnen ist.

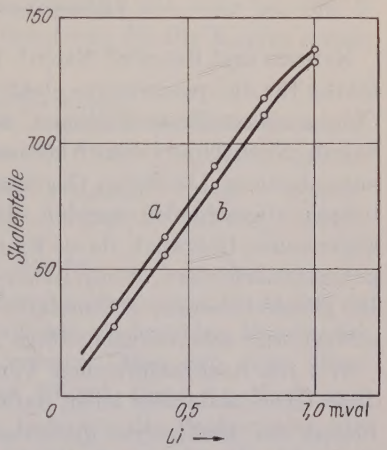



Abb. 2. Eichkurve für Lithium (a) ohne und (b) mit Zusatz von Salzsäure unter Benutzung des Interferenzfilters.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die flammenphotometrische Methode auch zur Bestimmung des Lithiums brauchbar ist. Als besonders geeignet erwies sich ein Interferenzfilter von Zeiß, Jena. Das Li-Rotfilter erlaubt zwar auch noch die Bestimmung geringerer Li-Mengen, die Bestimmung bedarf aber bei Gegenwart von Kalium einer Korrektion und ist bei größeren K-Gehalten unbrauchbar.

Ich möchte auch an dieser Stelle der einschlägigen Industrie, insbesondere der Firma Carl Zeiß, für ihre Unterstützung danken.

## Literatur.

[1] Riehm, H.: Diese Z. 128, 249 (1948). — [2] Gerlach, W.: Chemische Emissionsspektralanalyse, II. 1933.

E. Wilberg, Landw.-Chem. Institut der Universität Jena, Oberer Philosophenweg 14.

Aus dem Laboratorium von George Norwitz
353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., U. S. A.

# Elektrolytische Abscheidung von Kupfer und Arsen aus chlorwasserstoffsauren Lösungen.

Von
George Norwitz.

*(Eingegangen am 4. Juli 1950.)*

Schoch und Brown[8], Sand[6], Diehl[3] und Lingane[4] beschrieben Verfahren für die quantitative elektrolytische Abscheidung von Kupfer aus Chlorwasserstoffsäurelösungen, welche Hydroxylaminhydrochlorid enthalten. Nach Torrance[7, 9] können bis zu 0,05 g Arsen als Kupferarsenid aus salzsaurer Lösung in Gegenwart von Hydrazinhydrochlorid elektrolytisch abgeschieden werden. Diese Verfahren sind jedoch nicht im allgemeinen Gebrauch, da sie Einrichtungen zur Kontrolle des Kathodenpotentials erfordern, die nur in wenigen Laboratorien zur Verfügung stehen. Bei gleichbleibender Stromstärke ergeben sich schlecht haftende Niederschläge und sehr unregelmäßige Analysenwerte.

Wie ich nach zahlreichen Versuchen feststellen konnte, lassen sich diese Übelstände aber leicht dadurch beheben, daß man das Kupfer vor Beginn der Elektrolyse quantitativ in die einwertige Form überführt. Man erhält dann gut haftende Niederschläge und quantitative Resultate. Die Reduktion von Kupfer(II)-salz zu Kupfer(I)-salz erfolgt durch Kochen der chlorwasserstoffsauren Lösung mit Hydroxylaminhydrochlorid. Erhitzen der Lösung auf Temperaturen unterhalb des Siedepunktes reicht zur vollständigen Überführung in Kupfer(I)-salz nicht aus. Arsenverluste sind während des Kochens nicht zu befürchten, da sich Arsen aus Lösungen mit weniger als 16% Chlorwasserstoff nicht verflüchtigt[2, 5]. Die von mir benutzten Lösungen enthielten 10% Chlorwasserstoff. Bis zu 0,025 g Arsen konnten auf diese Art bestimmt werden.

## *Versuche.*

Die zu den Versuchen verwendete Kupfersulfatlösung wurde durch Auflösung von 78,7 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in Wasser und Verdünnen auf 2 l hergestellt. Zur genauen Gehaltbestimmung pipettierte man 50 ml Lösung in 300 ml fassende elektrolytische Bechergläser, fügte 5 ml Salpetersäure und einen Tropfen 0,1 n Chlorwasserstoffsäure[1] zu und elektrolysierte. 50 ml der Lösung enthielten 0,4986 g Kupfer.

Zur Herstellung der Arsenlösung löste man 1,321 g reines $As_2O_3$ (National Bureau of Standards) in 40 ml 15% iger Natriumhydroxydlösung unter Erwärmen im Dampfbad, kühlte und verdünnte im 1-Liter-Meßkolben mit Wasser zur Marke. Jedes ml der Lösung enthielt 0,0010 g Arsen.

*Bestimmung des Kupfers.*

Aliquote Teile der Kupfersulfatlösung wurden in 300 ml fassende elektrolytische Bechergläser pipettiert und mit 20 ml Chlorwasserstoffsäure versetzt. Man verdünnte mit Wasser auf 200 ml, fügte unter Rühren 8 g Hydroxylaminhydrochlorid zu, bedeckte die Bechergläser mit Uhrgläsern, erhitzte zum Sieden und kochte 2 min lang. Zur Elektrolyse dienten Netzkathode und Spiralanode aus Platin. Man elektrolysierte 1—1½ Std lang unter Rühren mit einer Stromstärke von 2 Amp. je Quadratdezimeter. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Kathode in Wasser und dann in Alkohol untergetaucht, 5 min lang bei 105° C getrocknet, gekühlt und gewogen. Die Resultate, die für Kupfer erzielt wurden, sind nachstehend angegeben.

Tabelle 1. *Bestimmung des Kupfers.*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| g Kupfer angewandt . . . | 0,0499 | 0,0997 | 0,2493 | 0,4986 | 0,9972 |
| g Kupfer gefunden. . . . | 0,0495 | 0,0999 | 0,2492 | 0,4989 | 0,9976 |
| | 0,0496 | 0,0996 | 0,2490 | 0,4985 | 0,9972 |

*Bestimmung des Arsens.*

Je 50 ml der oben angegebenen Kupfersulfatlösung wurden in 300 ml elektrolytische Bechergläser pipettiert und mit wechselnden Mengen der Arsenitlösung von bekanntem Gehalt versetzt. Man gab dann 20 ml Chlorwasserstoffsäure zu, verdünnte auf 200 ml, fügte 8 g Hydroxylaminhydrochlorid unter Rühren hinzu, bedeckte die Bechergläser mit Uhrengläsern, erhitzte zum Sieden und kochte 2 min lang. Die Elektrolyse wurde wie bei Kupfer angegeben durchgeführt. Der Gehalt an Arsen ergibt sich durch Abziehen des Kupfergewichtes vom Gesamtgewicht des Niederschlags. Die bei der Arsenbestimmung erzielten Resultate sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. *Bestimmung des Arsens.*

| Anwesendes Arsen g | Anwesendes Kupfer g | Gesamtgewicht d. Niederschlags g | Gefundenes Arsen g |
|---|---|---|---|
| 0,0000 | 0,4986 | 0,4987 | 0,0001 |
| 0,0000 | 0,4986 | 0,4984 | —0,0002 |
| 0,0050 | 0,4986 | 0,5035 | 0,0049 |
| 0,0050 | 0,4986 | 0,5037 | 0,0051 |
| 0,0100 | 0,4986 | 0,5088 | 0,0102 |
| 0,0100 | 0,4986 | 0,5088 | 0,0102 |
| 0,0150 | 0,4986 | 0,5134 | 0,0148 |
| 0,0150 | 0,4986 | 0,5137 | 0,0151 |
| 0,0200 | 0,4986 | 0,5189 | 0,0203 |
| 0,0200 | 0,4986 | 0,5186 | 0,0200 |
| 0,0250 | 0,4986 | 0,5232 | 0,0246 |
| 0,0250 | 0,4986 | 0,5232 | 0,0247 |

**Literatur.**

[1] American Society for Testing Materials, „A. S. T. M., Methods of Chemical Analysis of Metals", S. 185, Philadelphia, Pa., 1946. — [2] American Society for Testing Materials, „A. S. T. M., Methods of Chemical Analysis of Metals", S. 246, Philadelphia, Pa., 1946. — [3] DIEHL, H.: „Electrochemical Analysis with Graded Cathode Potential Control", S. 34, Columbus, Ohio, 1948. — [4] LINGANE, J. J.: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **17**, 640 (1945). — [5] LUKE, C. L.: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **15**, 627 (1943). — [6] SAND, H. J. S.: „Electrochemistry and Electrochemical Analysis", vol. II, S. 62, London, Blackie and Sons, 1940. — [7] SAND, H. J. S.: „Electrochemistry and Electrochemical Analysis", vol. II, S. 69, London, Blackie and Sons, 1940. — [8] SCHOCH, E. P., u. D. G. BROWN: J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1660 (1916). — [9] TORRANCE, S.: Analyst **63**, 104 (1938).

GEORGE NORWITZ, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., U. S. A.

---

Aus dem Laboratorium von GEORGE NORWITZ
3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., U. S. A.

# Eine Methode zur elektrolytischen Trennung des Kupfers von kleinen Mengen Wismut.

Von
GEORGE NORWITZ.

*(Eingegangen am 4. Juli 1950.)*

Bis jetzt ist keine brauchbare Methode für die elektrolytische Scheidung des Kupfers von Wismut bei gleichbleibendem Strom vorgeschlagen worden. HOLLARD und BERTIAUX[3, 4] beschrieben ein Verfahren zur Scheidung des Kupfers von kleinen Mengen von Wismut durch Hinzufügung festen Bleisulfats zu einer salpetersauren Lösung der Proben. Das Verfahren beruhte auf der Anahme, daß das sich während der Elektrolyse auf der Anode abscheidende Bleidioxyd eine Mitfällung des Wismuts als Oxyd auf der Anode anstatt als Metall auf der Kathode veranlassen würde. Es zeigte sich aber, daß dieses Verfahren nicht sehr verläßlich ist, besonders da die Möglichkeit besteht, daß Bleisulfat den Kupferniederschlag verunreinigt[3].

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Verfahren für die Scheidung Kupfers von kleinen Mengen von Wismut vorgeschlagen. Die Elektrolyse erfolgt dabei aus einer Lösung, die außer Salpetersäure einen großen Überschuß von Hydroperoxyd enthält. Die Methode kann in Anwesenheit von bis zu 3 mg Wismut gebraucht werden und dürfte sich bei der Analyse von Kupferguß und Kupfererz als wertvoll erweisen, da diese Materialien oft kleine Mengen von Wismut enthalten, welche man bisher durch doppelte Fällung mit Ammoniak vor der Elektrolyse entfernen mußte.

*Versuche.*

Eine Wismutlösung von definiertem Gehalt wurde durch Lösen von 1,0000 g Wismut in 25 ml Salpetersäure und Verdünnung auf 1 l hergestellt. 1 ml der Lösung enthält 0,001 g Wismut.

Man löste 0,1000 und 0,5000 g reinen Kupfers in 300 ml fassenden elektrolytischen Bechern in 15 ml Salpetersäure (1 : 1) unter Erwärmen auf einer Heizplatte, vertrieb die Stickoxyde durch Kochen, nahm die Bechergläser von der Heizplatte, versetzte mit 1,0, 2,0 und 3,0 ml der Wismutlösung und verdünnte die Lösungen auf 160 ml. Ein Tropfen von 0,1 n Chlorwasserstoffsäure[2] und 30 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung wurden hinzugefügt, worauf man 1 Std lang unter Rühren bei 2 Amp. je Quadratdezimeter unter Benutzung von Platinnetzkathoden und Platinspiralanoden elektrolysierte. Während der Elektrolyse wurden je 10 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung in Abständen von 20 min hinzugefügt, die letzte Portion kurz bevor die Elektroden entfernt wurden. Man tauchte die Kathoden dann in Wasser, hierauf in Alkohol, trocknete 5 min lang bei 105° C und wog nach dem Abkühlen.

Die in Tab. 1 wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen, daß das Verfahren sehr genaue Kupferwerte liefert.

Tabelle 1. *Bestimmung von Kupfer in Anwesenheit von Wismut.*

| Vorhandenes Wismut g | Vorhandenes Kupfer g | Gefundenes Kupfer g |
|---|---|---|
| 0,001 | 0,1000 | 0,1001 |
| 0,001 | 0,1000 | 0,0997 |
| 0,001 | 0,5000 | 0,4997 |
| 0,001 | 0,5000 | 0,4996 |
| 0,002 | 0,1000 | 0,0998 |
| 0,002 | 0,1000 | 0,0999 |
| 0,002 | 0,5000 | 0,4995 |
| 0,002 | 0,5000 | 0,4997 |
| 0,003 | 0,1000 | 0,1002 |
| 0,003 | 0,1000 | 0,0998 |
| 0,003 | 0,5000 | 0,5002 |
| 0,003 | 0,5000 | 0,5000 |

## Literatur.

[1] American Society for Testing Materials, „A. S. T. M. Methods of Chemical Analysis of Metals", S. 182, Philadelphia, Pa, 1946. — [2] American Society for Testing Materials, „A. S. T. M. Methods of Chemical Analysis of Metals", S. 185, Philadelphia, Pa., 1946. — [3] Classen, A.: „Quantitative Analysis by Electrolysis", S. 202, New York, John Wiley and Sons, 1913. — [4] Hollard, A., u. L. Bertiaux: Bull. Soc. Chim. France, [3] **31**, 900 (1904).

George Norwitz, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., U. S. A.

Aus dem Laboratorium von George Norwitz
3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., U. S. A.

# Bemerkungen zur Bestimmung des Antimons in Kupfer-Legierungen.

Von
George Norwitz.

*(Eingegangen am 4. Juli 1950.)*

Ein übliches Verfahren zur Bestimmung von Antimon in Bronze[1, 4] besteht darin, daß man die Probe in Salpetersäure löst, die Metazinnsäure und Antimonsäure abfiltriert, den Niederschlag in Schwefelsäure löst, das Antimon mit schwefliger Säure reduziert und mit Kaliumpermanganat titriert. Enthält die Probe unzureichende Mengen Zinn, so wird häufig empfohlen[2, 3, 5], Zinn hinzuzufügen, um eine vollständige Fällung der Antimonsäure zu erreichen. In zinnreichen Legierungen (Zinn-Bronze) gibt das Abscheidungsverfahren zweifellos befriedigende Resultate, über die Genauigkeit der unter Zusatz von Zinn ausgeführten Analysen findet man aber in der Literatur keine Angaben. Ich stellte deshalb Versuche über dieses Analysenverfahren an und berichte nachstehend über deren Ergebnisse.

## *Versuche.*

*Probematerial.* Zu den Versuchen diente eine zinnarme Kupfer-Antimonlegierung, deren Antimongehalt durch Lösen in Salpetersäure, Abrauchen mit Schwefelsäure, Überdestillieren als Antimon(III)-chlorid und Titration mit 0,03 n $KBrO_3$-Lösung bestimmt wurde. Nach diesen Analysen enthielt die Legierung 1,27% Sb. Die anderen vorhandenen Elemente in der Legierung waren 0,23% Zinn, 8,61% Blei, 0,01% Zink, 0,02% Eisen, 0,01% Nickel und 89,79% Kupfer.

*Versuch 1.* Zwei 5 g-Proben des National Bureau of Standards 63a, welche 0,49% Antimon und 9,76% Zinn enthielten, wurden in 50 ml Salpetersäure (1 : 1) unter Erwärmen gelöst. Hierauf verdünnte man die Lösung mit 50 ml heißem Wasser, ließ zur Reinigung des Zinnsäure-Niederschlages über Nacht in einem Dampfbad von 95° C stehen, filtrierte dann, wusch mit heißer 1%iger Salpetersäurelösung, übertrug Papierfilter und Niederschläge in 500 ml-Erlenmeyer-Kolben, versetzte mit 20 ml Schwefelsäure und 20 ml Salpetersäure, verdampfte bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln, fügte weitere Salpetersäure zu, rauchte wieder ab und wiederholte diese Behandlung ein drittes Mal, um sicher zu sein, daß die organische Substanz vollkommen zerstört war. Man verdünnte nun mit 50 ml Wasser, setzte 2 g Natriumsulfit zu, vertrieb das Schwefeldioxyd durch Kochen, fügte 180 ml Wasser und 20 ml konzentrierte Salzsäure zum Rückstand, kühlte auf 10° C ab und titrierte

mit 0,03 n Natriumpermanganatlösung. Nach Anbringen einer Korrektur von 0,027% für vorhandenes Arsen ergaben sich 0,49 und 0,50% Antimon.

*Versuch 2.* Der Versuch wurde mit dem gleichen Material auf die gleiche Art durchgeführt wie Versuch 1. Die Resultate für Antimon waren 0,00 und 0,05%.

*Versuch 3.* Zwei 1 g-Proben der Antimon-Kupfer-Legierung und 0,5 g Zinn wurden in 50 ml Salpetersäure gelöst, und die Proben wie in Versuch 1 behandelt. Für Antimon ergaben sich 0,70 und 0,92% Sb.

*Versuch 4.* Man verfuhr wie in Versuch 3 mit dem Unterschied, daß die Lösungen 2 Std gekocht wurden anstatt über Nacht im Dampfbad zu stehen. Die Resultate für Antimon waren 1,01 und 0,82%.

*Versuch 5* wurde wie Versuch 3 durchgeführt, jedoch erhitzte man die Salpetersäurelösungen der Proben bis fast zur Trockne und nahm dann mit Salpetersäure auf. Es wurden 0,91 und 0,78% Antimon gefunden.

*Versuch 6.* Zwei 1 g-Proben der Antimon-Kupfer-Legierung und 5 g der Probe 52b, welche 8,00% Zinn und kein Antimon enthält, wurden in 50 ml Salpetersäure (1 : 1) aufgelöst. Die Lösungen wurden wie in Versuch 1 weiterbehandelt. Man fand 0,96 und 0,65% Antimon.

*Versuch 7* wurde wie Versuch 6 durchgeführt, jedoch verwandte man 2 g-Proben der Antimon-Kupfer-Legierung, kochte die Lösungen 2 Std lang und filtrierte dann. Es ergaben sich 0,80 und 0,98% Antimon.

### *Schlußfolgerungen.*

Die 7 Versuche zeigen, daß es nicht möglich ist, Antimonsäure aus einer zinnarmen Kupferlegierung, durch Hinzufügen von metallischem Zinn beim Lösen in Salpetersäure, quantitativ niederzuschlagen. Zur quantitativen Abscheidung des Antimons aus einer Kupferlegierung mit Salpetersäure muß ein gewisser Prozentsatz von Zinn in der Probe selbst vorhanden sein. Es ist anzunehmen, daß eine zwischenmetallische Verbindung des Antimons und Zinns in einer Antimon und einige Prozente Zinn enthaltenden Legierung vorhanden ist.

## Literatur.

[1] American Society for Testing Materials, „A. S. T. M. Methods of Chemical Analysis of Metals", S. 157, Philadelphia, Pa., 1936. — [2] Holler, A. C.: Analyt. Chemistry **19**, 353 (1947). — [3] Scherrer, J. A.: J. Research. Natl. Bur. Standards **21**, 98 (1938). — [4] Scott, W. W.: „Standard Methods of Chemical Analysis", Vol. II, S. 1369, New York, D. von Nostrand Co., 1939. — [5] Willard, H. H., u. H. Diehl: „Advanced Quantitative Analysis", S. 346, New York, D. von Nostrand Co., 1943.

George Norwitz, 3353 Ridge Avenue, Philadelphia 32, Pa., U. S. A.

Aus dem Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Szeged[1] (Ungarn).

# Die Trennung des Zirkoniums als Arsenat von Eisen, Aluminium, Thorium und Cerium.

Von

I. Sarudi (v. Stetina).

*(Eingegangen am 11. August 1950.)*

Das schwerlösliche Zirkoniumarsenat stellt nach L. Moser und R. Lessnig[2] eine geeignete Trennungsform von den im Titel genannten Elementen dar. Es fällt aus salpetersauren Lösungen bei Siedetemperatur in Form eines wasserarmen, daher gut filtrierbaren Niederschlages als $ZrO \cdot HAsO_4$ aus, dem sich bei Anwendung eines Überschusses an Fällungsmittel wechselnde Mengen von $Zr_3(AsO_4)_4$ beimengen. Zufolge der wechselnden Zusammensetzung des Niederschlages ist dieser in die Wägungsform $ZrO_2$ zu überführen. Dies geschieht nach Moser und Lessnig durch Lösen des schwachgeglühten Niederschlages in konzentrierter Schwefelsäure und Abdestillieren des Arsens, wonach im Destillationsrückstande durch zweimalige Ammoniakfällung sulfatfreies Oxydhydrat erhalten wird. Dieses wird zu $ZrO_2$ verglüht und als solches gewogen. Hafnium wird als $HfO_2$ mitbestimmt.

In der Arbeit von Moser und Lessnig ist die anzuwendende Salpetersäure-Konzentration der Zirkoniumlösungen nicht eindeutig angegeben. An einigen Stellen heißt es, man solle aus einer Lösung fällen, die auf 1 Vol. Salpetersäure (D 1,40) 3 Vol. Wasser enthält. Diese Lösung ist 3,72 n in bezug auf Salpetersäure. Wie ich mich überzeugte, fällt aber Zirkoniumarsenat aus so stark saurer Lösung sehr unvollständig aus. An anderer Stelle (Trennung Zr-Th) schreiben Moser und Lessnig 1,13 n Salpetersäure vor. Nach meinen Versuchen besitzt aber der aus dieser Lösung erhaltene Niederschlag sehr ungünstige analytische Eigenschaften. Er ist kolloid, filtriert zunächst trüb, verstopft dann das Filter und ist daher nur mit großen Schwierigkeiten zu filtrieren und auszuwaschen[3].

Ich fand schließlich, daß ein Niederschlag von günstiger Beschaffenheit erhalten wird, wenn man zunächst aus stark salpetersaurer Lösung

[1] Vormals: Landwirtschaftlich-chemische Versuchsstation, Szeged.

[2] Monatsh. Chem. **45**, 323 (1924); vgl. diese Z. **92**, 440 (1933).

[3] Versuche, den Niederschlag durch Erhitzen in einer Druckflasche in besser filtrierbare, dichte Form überzuführen, ergaben in einigen Fällen günstige Resultate. Nach 8—10stündigem Erhitzen auf 110—120° war der Niederschlag körnig und ließ sich vorzüglich filtrieren und auswaschen. In anderen Fällen, besonders in Gegenwart von Eisen(III) und Aluminium, hatte das Erhitzen in der Druckflasche aber keinen Erfolg.

in der Siedehitze fällt und dann mit heißem Wasser verdünnt. Man arbeitet im einzelnen so, daß man die ganz schwach salpetersaure, konzentrierte Lösung des Zirkoniumnitrates zu einer siedenden Lösung von $Na_2HAsO_4 \cdot 7\,H_2O$ in Salpetersäure (2 Vol. konzentrierte Säure [1,4] + 1 Vol. Wasser) tropfenweise zufügt. Durch Zugabe von heißem Wasser wird hierauf auf eine Säurekonzentration von 1.1—1.3 n verdünnt. Nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade setzt sich der Niederschlag vollkommen ab und kann heiß filtriert werden. Der Niederschlag ist sehr dicht und läßt sich durch ein weitporiges Filter klar und rasch filtrieren. Das einmalige Auswaschen eines Niederschlages, der 0,1—0,2 g $ZrO_2$ entspricht, dauert auf einem 9 cm-Filter (Schleicher-Schüll Nr 589[1]) in der Regel nur 1—1½ min; 50—60maliges Auswaschen (das nur bei der Trennung von Eisen notwendig ist) ist demnach in 1—1½ Std beendet. Zufolge der sehr dichten Beschaffenheit des Niederschlages kommt man bei Trennungen mit einer Fällung aus.

Das Zirkoniumarsenat ist in heißer n Salpetersäure in Gegenwart einer geringen Menge Natriumarsenat nicht unbeträchtlich löslich. Bei Fällung von 0.1—0,2 g $ZrO_2$ findet man im Abdampfrückstand des Filtrates in der Regel 10—30 mg Zirkonerde, die bei der Bestimmung zu berücksichtigen sind. Durch einen großen Überschuß an Natriumarsenat bei der Fällung und durch Zugabe von Natriumarsenat zur Waschflüssigkeit kann die Löslichkeit des Zirkoniumarsenates so weit herabgesetzt werden, daß praktisch quantitative Fällung erzielt wird.

Zur Überführung in wägbare Form veraschen Moser und Lessnig Filter und Niederschlag bei niedriger Temperatur, lösen den Niederschlag in wenig konzentrierter Schwefelsäure und destillieren das Arsen nach Zugabe von Salzsäure,Hydrazinsulfat und Kaliumbromid ab. Das Lösen des geglühten Niederschlages in Schwefelsäure macht Schwierigkeiten, es erfolgt aber, wie ich fand, sehr glatt, wenn man der Schwefelsäure von vornherein Hydrazinsulfat zusetzt. Selbst über 1000° geglühte Niederschläge lösen sich dann in wenigen Minuten.

Nach Abdestillieren des Arsens soll man nach Moser und Lessnig aus der schwefelsäurehaltigen Lösung Zirkoniumoxydhydrat fällen und durch Glühen in das zu wägende $ZrO_2$ überführen. Man muß die Fällung des Oxydhydrates wiederholen, um einen sulfatfreien Niederschlag zu erhalten. Das Umfällen kann nach eigenen Versuchen erspart werden, wenn man den getrockneten (nicht geglühten) Zirkoniumarsenat-Niederschlag statt in Schwefelsäure in heißer Salzsäure in Gegenwart von Hydrazinsulfat löst. Dies geschieht im Kolben des Arsendestillationsapparates.

Eine etwas bequemere Möglichkeit, aus dem Zirkoniumarsenat reines $ZrO_2$ zu erhalten, besteht darin, daß der Niederschlag im Rose-Tiegel nach Veraschen des Filters in einer reduzierenden Atmosphäre (im $H_2$-

oder $H_2S$-Strom) geglüht wird. Das Arsen wird dabei schon nach etwa 1stündigem Glühen größtenteils verjagt. Die restliche Arsenmenge, die bezogen auf die Auswaage 1,5—2% beträgt, läßt sich nur nach etwa 4stündigem Glühen verflüchtigen. Bei kleinen Zirkoniummengen kommt man mit bedeutend kürzerer Glühdauer aus.

Eine zweite Wägungsform für das Zirkonium ist $(ZrO)_2As_2O_7$, das beim Glühen von $ZrO \cdot HAsO_4$ entsteht: $2\ ZrO \cdot HAsO_4 = (ZrO)_2\ As_2O_7 + H_2O$. Der gefällte Niederschlag muß dazu naturgemäß genau der Zusammensetzung $ZrO \cdot HAsO_4$ entsprechen. Dies ist aber nur der Fall, wenn das Zirkonium mit ganz geringem Überschuß an Fällungsmittel gefällt wurde, weil sonst neben $ZrO \cdot HAsO_4$ auch $Zr_3(AsO_4)_4$ entsteht.

Folgende Versuche zeigen, daß der mit kleinem Überschuß an Arsenat gefällte und dann geglühte Niederschlag tatsächlich der Zusammensetzung $(ZrO)_2\ As_2O_7$ entspricht.

0,1144, 0,1122 g $ZrO_2$ lieferten 0,2211, 0,2164 g Auswaage; Sollwerte berechnet als $(ZrO)_2\ As_2O_7$, 0,2211, 0,2168 g.

0,2211 g Auswaage hinterließen nach dem Glühen im $H_2S$-Strom 0,1141 g $ZrO_2$, berechnet 0,1144 g.

Zur Fällung von 0,1122 g $ZrO_2$ wurden angewandt 0,0733 g As (als $Na_2HAsO_4 \cdot 7\ H_2O$). Im Filtrat gefunden 0,0047 g As, daher zur Fällung verbraucht 0,0686 g As, berechnet 0,0682 g As.

In 0,3122 g geglühtem Niederschlag wurden nach der Destillationsmethode bestimmt 31,35% As, für $(ZrO)_2As_2O_7$ berechnet 31,45% As.

### *I. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Trennung des Zirkoniums von Fe, Al, Th und Ce(III).*

Die Lösung der Nitrate der angegebenen Metalle, die außer der Salpetersäure kein anderes Anion und höchstens 0,2 g Zirkonerde enthält, wird fast bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand bis zum Lösen der basischen Salze mit 5 ml 2 n Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wird dann mit heißem Wasser auf 20—30 ml verdünnt.

In einem 200 ml Erlenmeyer-Kölbchen wird die nötige Menge an sekundärem Natriumarsenat (0,5—0,6 g auf 0,1 g $ZrO_2$) in einem Gemisch von 10 ml Salpetersäure (D 1,40) und 5 ml Wasser gelöst, und die oben erhaltene heiße Metallsalzlösung zur ziemlich stark kochenden Arsenatlösung in rasch einfallenden Tropfen gefügt. Man bedient sich dabei eines Kugeltrichters mit Glashahn und enger Auslaufspitze, die durch die Öffnung eines aufgelegten durchlochten Uhrglases tief in den Kolbenhals ragt. Der Niederschlag fällt grobflockig bis körnig aus. Um das Zirkon quantitativ auszufällen, wird die beständig mäßig kochende Flüssigkeit mit heißem Wasser auf 120—140 ml verdünnt. Das Wasser ist aus dem Kugeltrichter in dünnem Strahl zuzusetzen. Man läßt 10—20 min auf dem kochenden Wasserbade stehen, wobei sich der Niederschlag vollkommen absetzt, filtriert durch ein Filter Nr. 589[1] (von Schleicher und Schüll) und wäscht mit heißer 0,2—0,3 n Salpetersäure, die in 100 ml 0,1 g $Na_2HAsO_4 \cdot 7\ H_2O$ enthält. In Anwesenheit von Thorium ist 0,6—0,7 n Salpetersäure als Waschflüssigkeit anzuwenden. Ein 10—12maliges Auswaschen wird im allgemeinen genügen, nur die Anwesenheit von Eisen erfordert längeres Auswaschen. Will man den Niederschlag unmittelbar in $ZrO_2$ überführen, so ist zuletzt einige Male mit heißem Wasser auszuwaschen.

*1. Überführen in* $ZrO_2$. a) Man verascht das Filter neben dem Niederschlag im Porzellantiegel und bringt den Rückstand mit Hilfe eines feinen Haarpinsels in ein KJELDAHL-Kölbchen. Nach Zugabe von 0,5 –1,0 g Hydrazinsulfat und 3—5 ml konz. Schwefelsäure (unter Nachspülen des Tiegels mit der Säure) wird der Kolben mit kleiner Flamme erhitzt. Nachdem das Schäumen aufgehört hat, setzt man das Erhitzen unter häufigem Bewegen des Kolbenstativs noch 8—10 min fort, wobei der Niederschlag sich vollkommen zersetzt. Nach Zugabe von 25 ml Wasser und 5 ml 6 n Salzsäure zur abgekühlten Flüssigkeit wird nach kurzem Erwärmen eine klare Lösung erhalten. Man versetzt mit 100 ml Salzsäure (D 1,19) und 2 g Alkalibromid und befreit in einem Siedekolben eines gewöhnlichen Arsen-Destillationsapparates vom Arsen. Aus dem Destillationsrückstand wird das Zirkonium mit kieselsäurefreiem Ammoniak bei Raumtemperatur[1] gefällt, nach Dekantieren mit heißem Wasser auf dem Filter (Schleicher und Schüll Nr. 589[1] oder Glasfiltertiegel 1G3) einige Male ausgewaschen und in heißer 4 n Salpetersäure vom Filter gelöst. Die zweite Fällung erfolgt bei Siedehitze, wonach der Niederschlag auf dem vorher benützten Filter sulfatfrei gewaschen wird. Nach Veraschen des Filters im Platintiegel wird der Niederschlag in elektrischem Tiegelofen geglüht und als $ZrO_2$ gewogen.

Natürlich kann man auch an Stelle der Destillation das Arsen (III) mit Schwefelwasserstoff entfernen und das Zirkonium aus dem etwas eingedampften Filtrat mit Ammoniak fällen.

*Abänderung*: Der ausgewaschene Niederschlag wird samt Filter bei 90—100° nur soweit getrocknet, daß er in größeren Stückchen zusammenbackt (2—3 Std). So läßt er sich leicht fast quantitativ mit Hilfe eines Platinspatels vom Filter trennen. Die auf einem Stück Glanzpapier gesammelte Substanz, wird dann mit Hilfe eines feinen Haarpinsels in den Destillationskolben des Apparates gebracht und der bei möglichst niederer Temperatur erhaltene Veraschungsrückstand des Filters zugefügt. Nach Zugabe von 50 ml Salzsäure (D 1,19) und 2—3 g Hydrazin erwärmt man eine Zeitlang auf dem Wasserbade unter Zerdrücken der Substanzteile mit einem Glasstab und häufigem Umschwenken des Kolbens. Der Niederschlag löst sich fast gänzlich auf. Man versetzt hierauf mit 50—60 ml Salzsäure (D 1,19) und 2 g Ammoniumbromid[2] und destilliert. Nicht zu große Niederschlagsmengen lassen sich auch ohne Vorbehandlung auf dem Wasserbad im Gange des Destillationsvorganges zersetzen. Das aus rein salzsaurer Lösung erhaltene Zirkoniumoxydhydrat bedarf keiner Umfällung, wie es beim Schwefelsäure-Aufschluß der Fall ist.

b) Das Filter neben Niederschlag wird im ROSE-Tiegel verascht und der Rückstand im $H_2$- oder $H_2S$-Strom mit einer starken TECLU-Flamme geglüht. Bei größeren Mengen an Zirkonerde (von 0,05 g aufwärts) ist 4—5 Std lang zu glühen, währenddessen der Niederschlag etwa stündlich durchzumischen ist. Zum Schluß wird noch am Gebläse oder im Tiegelofen geglüht. Die Auswaagesubstanz soll die GUTZEITsche Reaktion auf Arsen entweder gar nicht oder höchstens in schwachen Spuren geben.

Für kleine Mengen Zirkonerde kommt man mit wesentlich kürzerer Glühdauer aus. Die Arbeitsweise ist dann dem Verfahren a) überlegen.

*2. Überführen in* $(ZrO)_2As_2O_7$. Man darf höchstens einen 10%igen Überschuß[3] an sekundärem Natriumarsenat verwenden und muß daher die vorhandene Zirkonmenge ungefähr kennen. Der Niederschlag ist nur mit der reinen verd. Salpeter-

[1] Heißgefälltes Zirkoniumoxydhydrat löst sich in Säuren nur unvollkommen auf.

[2] Ist wegen der späteren Zirkoniumfällung den glühbeständigen Alkalibromiden vorzuziehen.

[3] 0,1 g $ZrO_2$ erfordert theoretisch 0,2533 g $Na_2HAsO_4 \cdot 7\,H_2O$.

säure ohne Arsenat-Zusatz zu waschen. Wie schon eingangs erwähnt wurde, bleibt eine gewisse Menge Zirkon in Lösung. Um sie zu gewinnen, verdampft man das Filtrat zur Trockne und nimmt den Rückstand mit 10 ml 1,1 n bis 1,3 n Salpetersäure auf. Das ungelöst gebliebene Zirkoniumarsenat wird auf einem kleinen Filter (Schleicher und Schüll Nr. 589[1]) gesammelt. Die beiden getrockneten[1] Anteile des Niederschlages werden vom Filter getrennt, die beiden Filter in einem schmalen Porzellantiegel bei möglichst niederer Temperatur verascht, der Rückstand wird mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure eingetrocknet und schließlich die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel gebracht. Man glüht im elektrischen Tiegelofen zur Gewichtskonstanz, die in der Regel nach etwa $^1/_2$ Std erreicht ist. Umrechnungsfaktor von $(ZrO)_2As_2O_7$ auf $ZrO_2$: 0,5175.

Die Filtrate der Zirkoniumarsenat-Fällungen werden auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird einige Male mit starker Salzsäure abgeraucht. Aus der Lösung der Chloride, die an Salzsäure 7—8 n ist, fällt man das überschüssige Arsen als $As_2S_5$[2] und bestimmt im Filtrat die anderen Metalle.

### *II. Einzelheiten zu den Trennungen.*

1. Trennung Zr — Fe — Al.

Eisen(III) wird vom Zirkoniumarsenat-Niederschlag hartnäckig zurückgehalten. Durch 40—60maliges Auswaschen, das kaum mehr als 1½ Std in Anspruch nimmt (vgl. S. 417), läßt sich aber der Niederschlag fast ganz eisenfrei erhalten. Das Auswaschen wird bis zum fast vollkommenen Ausbleiben der Rhodanreaktion fortgesetzt. Die bei dem Niederschlag verbleibenden Eisenreste sind meistens so gering, daß man sie unberücksichtigt lassen kann. Will man sie bestimmen, so schließt man das ausgewogene $ZrO_2$ mit der 10—15fachen Menge an Natriumbisulfat auf und ermittelt das Eisen in der wäßrigen Lösung der Schmelze colorimetrisch, oder fällt es aus der mit Tatrat versetzten Lösung mit Schwefelammonium und verglüht zu Oxyd.

3. Trennung Zr — Ce.

Moser und Lessnig machten die Beobachtung, daß das Cer(III)-salz im Gegensatz zu der Cer(IV)-verbindung mit Arsenat keine schwerlösliche Verbindung bildet. Zur Reduktion eignet sich Wasserstoffperoxyd. Die nicht mehr als 30 ml betragende Lösung der zu trennenden Metalle soll etwa 10 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung enthalten[3]. Die Trennung ist sonst nach I. auszuführen.

Beim starken Einengen des Filtrates von Zirkoniumarsenat tritt in der konzentrierten Lösung eine Wiederoxydation des Ce(III) auf, die sich durch starke Gelbfärbung erkenntlich macht. Diese läßt sich leicht durch Zugabe von wenig schwach schwefelsaurer Arsenitlösung beheben. Nach erfolgter Abtrennung des Arsens aus der Lösung kann Ce(III) entweder nach der Ammoniakfällung als $CeO_2$, oder als $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$ bzw.

[1] Das Trocknen s. unter 1 a).

[2] Auch das Destillationsverfahren könnte angewendet werden.

[3] Die Lösung soll farblos sein.

$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 3\,H_2O$ bestimmt werden. Bei meinen Versuchen wurden die beiden letztbezeichneten Bestimmungsarten nach W. Schröder und H. Schackmann[1] benutzt.

Tabelle 1. *Trennung Zirkonium — Eisen — Aluminium.*

Eisen wurde von Aluminium aus tartrathaltiger Lösung als FeS getrennt und dieses zu $Fe_2O_3$ verglüht. Aluminium wurde als Oxychinolat bestimmt.

| | g $ZrO_2$ | g $Fe_2O_3$ | g $Al_2O_3$ | mg $Fe_2O_3$* im gewogenen $ZrO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Angewendet . . . . | 0,1945 | 0,0364 | 0,0497 | 0,8 |
| Gefunden . . . . . | 0,1948 | 0,0370 | 0,0497 | |
| Fehler . . . . . | + 0,0003 | + 0,0006 | ± 0,0000 | |
| Angewendet . . . . | 0,1128 | 0,0073 | 0,0099 | ± 0,0 |
| Gefunden . . . . . | 0,1133 | 0,0073 | 0,0099 | |
| Fehler . . . . . | + 0,0005 | ± 0,0000 | ± 0,0000 | |
| Angewendet . . . . | 0,1172 | — | 0,0943 | ± 0,0 |
| Gefunden . . . . . | 0,1171 | — | 0,0943 | |
| Fehler . . . . . | — 0,0001 | — | ± 0,0000 | |
| Angewendet . . . . | 0,0962 | 0,0509 | 0,0701 | 0,6 |
| Gefunden . . . . . | 0,0966 | 0,0513 | 0,0703 | |
| Fehler . . . . . | + 0,0004 | + 0,0004 | + 0,0002 | |

* In den Analysen berücksichtigt.

Tabelle 2. *Trennung Zirkonium — Thorium.*

| $ZrO_2$ | | | $ThO_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Angewendet g | Gefunden g | Fehler mg | Angewendet g | Gefunden g | Fehler mg |
| 0,0571 | 0,0573 | + 0,2 | 0,0493 | 0,0491 | — 0,2 |
| 0,0571 | 0,0574 | + 0,3 | 0,0493 | 0,0497 | + 0,4 |
| 0,1427 | 0,1423 | — 0,4 | 0,1479 | 0,1479 | ± 0,0 |
| 0,1998 | 0,1996 | — 0,2 | 0,0987 | 0,0987 | ± 0,0 |
| 0,1156 | 0,1157 | + 0,1 | 0,0960 | 0,0954 | — 0,6 |
| 0,1156 | 0,1163 | + 0,7 | 0,0960 | — | — |
| 0,0058 | 0,0055 | — 0,3 | 0,0960 | — | — |

Tabelle 3. *Trennung Zirkonium — Cerium.*

| $ZrO_2$ | | | $CeO_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Angewendet g | Gefunden g | Fehler mg | Angewendet g | Gefunden g | Fehler mg |
| 0,0371 | 0,0370 | — 0,1 | 0,0885 | 0,0885 | ± 0,0 |
| 0,0500 | 0,0501 | + 0,1 | 0,0885 | 0,0890 | + 0,5 |
| 0,0548 | 0,0545 | — 0,3 | 0,0885 | 0,0883 | — 0,2 |
| 0,0749 | 0,0749 | ± 0 | 0,0885 | 0,0894 | + 0,9 |

[1] Z. anorg. Chem. **220**, 395 (1935).

### *III. Analyse des Zirkons ($ZrSiO_4$).*

Das Zirkon gehört, wie bekannt, zu den am schwersten aufschließbaren Silicaten. Aufschlußversuche an einem Norwegischen Zirkon mit Soda und auch mit der sonst so energisch wirkenden Ätznatronschmelze schlugen bei mir fehl. Als ein vorzügliches Aufschlußmittel hat sich aber die klassische Bleicarbonat-Methode von P. Janasch[1] erwiesen. Der bei mittelhoher Temperatur verlaufende Vorgang bewirkt in kürzester Zeit die restlose Zerlegung des Minerals. Bei der anfänglich vorsichtigen Steigerung der Hitze entweicht die Kohlensäure allmählich aus dem Bleicarbonat ohne durch Verspritzen die geringsten Verluste zu verursachen. Das hinterbleibende Bleioxyd schmilzt bei der später erhöhten Temperatur und übt seine energische Aufschlußwirkung aus. Das Herauslösen des Aufschlußgutes, das eine äußerst harte Masse darstellt, ist nach Eigenversuchen bequem in einigen Stunden durch Abrauchen mit Überchlorsäure[2] ausführbar, wobei die Kieselsäure gleichzeitig quantitativ unlöslich wird. Die im Filtrate der Kieselsäure anfallenden großen Bleimengen lassen sich aus der überchlorsauren Lösung als vorzüglich filtrierbares Schwefelblei unschwer beseitigen.

Etwa 0,25 g feines Mineralpulver wird im Platintiegel mit 2,5 g analytisch reinem Bleicarbonat innig vermischt und das Gemenge bei aufgelegtem Deckel zuerst mäßig mit kleingestellter, 10—12 cm vom Tiegelboden entfernter Flamme erhitzt (Schornsteinaufsatz auf dem Brenner). Nach etwa 10 min bringt man den Tiegel durch Verschieben des Stativringes allmählich der Flamme näher, so daß der Tiegelboden nach Verlauf von etwa 15 min mit der Flamme in Berührung kommt. Die Flamme wird dann allmählich soweit verstärkt, daß nur das untere Drittel des Tiegels mäßig rot glüht und eine leichtflüssige Schmelze entsteht. Man hält den Tiegel 15—20 min lang bei dieser Hitze, wonach der Aufschluß sicher restlos vollzogen ist.

Die erkaltete Schmelze wird mit 10 ml 30%iger Überchlorsäure versetzt und die Säure auf dem Wasserbade etwa $1^1/_2$ Std lang entwässert. Der Tiegel wird dann bei lose aufgelegtem Deckel im Luftbade erhitzt. Bei schwachem Rauchen der Überchlorsäure zerfällt der Schmelzkuchen in einigen Stunden so weit, daß er mit heißem Wasser leicht herauszuspülen ist. Etwa noch fest anhaftende Teilchen lassen sich nach Zugabe von etwas Überchlorsäure und abermaligem Abrauchen loslösen. Der Tiegelinhalt wird in einer dunkelglasierten Porzellanschale in 50—60 ml Wasser auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren gelöst. Die bräunlichgelben Stückchen des Schmelzkuchens lösen sich in 3—4 Std vollkommen auf und es bleiben nur die reinweißen Flocken der Kieselsäure zurück. Um diese vollständig unlöslich zu machen, erhitzt man im Luftbade bis zum Auftreten der Perchlorsäure-Nebel. Nach kurzem Abrauchen läßt man abkühlen, versetzt den Schaleninhalt mit 30—40 ml heißem Wasser, filtriert die Kieselsäure nach kurzem Stehen durch ein Schleicher und Schüll'sches Filter Nr. 589[1] und wäscht mit heißer, etwa 0,2 n Salpetersäure. Die ausgeglühte und gewogene

[1] Jannasch, P.: Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse. Leipzig 1897.

[2] Mit konz. Salpetersäure ließ sich die Schmelze bei Wasserbadtemperatur erst im Verlauf von 2 Tagen aus dem Tiegel lösen, wobei sich beträchtliche Mengen an feinpulveriger Zirkonsäure gebildet haben, die beim Filtrieren der Kieselsäure stets in das Filtrat übergingen.

Rohkieselsäure wird in üblicher Weise durch Abrauchen mit Flußsäure und konz. Sapetersäure auf Reinheit geprüft. Die Rohkieselsäure enthält in der Regel 0,01—0,02 g Fremdoxyde. Diese werden in einem Gemisch gleicher Raumteile Flußsäure und konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade gelöst, die Flußsäure wird durch Abrauchen mit Salpetersäure entfernt und die Lösung zum Filtrat der Kieselsäure gegeben.

Zwecks Entfernung des Bleis verdünnt man die kieselsäurefreie Lösung in einem 300 ml ERLENMEYER-Kolben auf etwa 150 ml, versetzt mit 2—2½ ml konz. Ammoniak[1] und leitet bei Raumtemperatur 3—4 Std lang Schwefelwasserstoff ein. Man läßt im verkorkten Kolben über Nacht stehen, filtriert durch einen Glasfiltertiegel 1 G 3 (Schott u. Gen.), spült mit warmer 0,2 n Salpetersäure in den Tiegel und wäscht mit warmer 0,1 n Salpetersäure etwa 15 mal aus. Um auch die restlichen Bleimengen (0,01—0,02 g) zu entfernen, neutralisiert man das auf etwa 50 ml eingedampfte Filtrat nahezu mit Ammoniak, sättigt die Lösung in der Kälte abermals mit Schwefelwasserstoff und filtriert. Das jetzt bleifreie Filtrat dient zur Ausführung der Trennungen.

Man verjagt den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen auf dem Wasserbade und oxydiert das Eisen mit wenig Bromwasser. Aus der auf etwa 100 ml verdünnten Lösung werden Zirkonium, Eisen, Aluminium, Thorium und Titan in der Kälte mit kieselsäurefreiem Ammoniak gefällt, die Oxydhydrate in einem Glasfiltertiegel 1 G 3 gesammelt und 8–10 mal mit heißem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird dann durch Aufgießen von 10 ml heißer 4 n Salpetersäure unter Umrühren gelöst, die Lösung wird nach 10 min abgesaugt und der Löseprozeß wiederholt. Zuletzt wird der Tiegel mit heißem Wasser gut ausgewaschen. In der salpetersauren Lösung erfolgt die Trennung des Zirkoniums als Arsenat in der unter I. beschriebenen Weise. Die ausgewogene Zirkonerde wird mit Natriumbisulfat aufgeschlossen und auf Titan geprüft (colorimetrische Bestimmung).

Das Filtrat des Zirkoniumarsenats wird eingeengt, die Nitrate werden in Chloride übergeführt und das Arsen wird mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Im Filtrate der Arsenfällung erfolgt die Trennung des Thoriums von Eisen und Aluminium. Zu diesem Behufe ist der Trockenrückstand in 20—25 ml n Salzsäure zu lösen und das Thorium mit 0,1–0,2 g Oxalsäure in der Kälte zu fällen. Das Thoriumoxalat wird am Tage darauf durch ein Filter 589[2] filtriert und mit 0,2 n Salzsäure, die 1% Oxalsäure enthält, gewaschen. Der im Tiegelofen ausgeglühte Niederschlag wird als $ThO_2$ gewogen.

Im Filtrate der Thoriumfällung erfolgt die Trennung des Eisens von Aluminium aus tartrathaltiger Lösung als Schwefeleisen nach GOOCH. Das ausgeglühte Schwefeleisen wird als $Fe_2O_3$ gewogen. Das Aluminium wird am einfachsten und genauesten als Oxychinolat bestimmt.

Die Trennungen des Calciums, Magnesiums und der Alkalimetalle erfolgen im Filtrate der erstausgeführten Gruppentrennung (Oxydhydrate des Zirkoniums usw.) in bekannter Weise.

Analysenbeispiel: Norwegischer Zirkon.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 33,7 % | $TiO_2$ | Spuren |
| $ZrO_2$ | 61,2 % | CaO | 0,75% |
| $ThO_2$ | 0,30% | MgO | 0,22% |
| $Fe_2O_3$ | 1,88% | Alkalien als $Na_2O$ | 0,20% |
| $Al_2O_3$ | 1,97% | | 100,2 % |

[1] Um den Säuregehalt etwas abzustufen.

Direktor Dipl.-Ing. Chem. Dr. IMRE SARUDI, Szeged, Valéria-tér 10.

Aus dem Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Szeged* (Ungarn)

# Zum Freiberger Aufschluß.

Von

Imre Sarudi (v. Stetina).

*(Eingegangen am 15. Juni 1950.)*

Die aufzuschließende Substanz wird im Porzellantiegel mit der 5fachen Menge des Aufschlußgemisches [$Na_2CO_3$ + S (1:1) oder $K_2CO_3$ + S (5:3)] umgesetzt. Das bei dem anfänglich mäßigen Erhitzen sich bildende Alkalipolysulfid:

$$4\,Na_2CO_3 + 10\,S = 3\,Na_2S_3 + Na_2SO_4 + 4\,CO_2$$

wirkt auf die Substanz bei erhöhter Temperatur sulfurierend ein. Es trennt sich dabei die Substanz in einen wasserunlöslichen Teil —, das sind die Sulfide von Ag, Pb, Cu, Cd, Bi, einschließlich der Sulfide der III. Gruppe — und in einen wasserlöslichen Teil, der die Sulfosalze von As, Sb und Sn enthält. Der Aufschlußvorgang bewirkt also gleichzeitig eine Gruppentrennung. Vor dem Filtrieren des wasserunlöslichen Anteiles, bindet man den überschüssigen Polysulfid-Schwefel durch Cyankaliumzugabe zu Rhodanid, da er sonst beim Ansäuern des Filtrats lästig wirken würde.

Dieses vorzügliche Aufschlußverfahren für arsen-, antimon- und zinnführende Substanzen (Erze, Legierungen, Hüttenprodukte) ist in den bekannten Hilfsbüchern von H. u. W. Biltz[1] und O. Brunck[2] ausführlich behandelt. Ich[3] habe mich auch mit dieser Methode eingehend beschäftigt. Bezüglich der Einzelheiten soll auf die Originalarbeiten verwiesen werden und im folgenden seien nur kurze Beiträge zu diesem Arbeitsgang mitgeteilt.

*I. Arsenverluste.* Bei arsenführenden Substanzen ist mit einem gewissen Arsenverlust zu rechnen. Zur Ermittlung der Arsenverluste wurden bestimmte Mengen von $As_2O_3$ („zur Analyse" Merck. As: zu 75,68% gefunden) mit 2 g des Aufschlußgemisches zur Umsetzung gebracht. Die erste Reaktionsperiode (Polysulfidbildung) wurde durch sehr langsame und vorsichtige Temperatursteigerung, (2—2½-Std) die zweite Reaktionsperiode, wie bei den sonstigen Aufschlüssen, mit starker *Teclu*-Flamme, ausgeführt. Aus der wäßrigen Lösung der Schmelze, wurde das

* Vormals: Landwirtschaftlich-chemische Versuchsstation, Szeged.

[1] Biltz, H. u. W.: Ausführung quantitativer Analysen. Leipzig: Hirzel 1930.

[2] Brunck, O.: Quantitative Analyse. Dresden u. Leipzig: Th. Steinkopff 1936.

[3] Sarudi, I.: Öst. Chem. Ztg. **1942**, Nr. 3/4, 31 und Szervetlen mennyiségi analizis (Quantitative anorganische Analyse) I. u. II. Bd. 1947/48. Szeged, bei Szt. Gellért.

Schwefelarsen mit Salzsäure gefällt, filtriert und in der ammoniakalischen Lösung das Sulfosalz mit Perhydrol oxydiert. Das Arsen wurde schließlich als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt.

Tabelle 1. *Analysenbeispiele.*

| As berechnet g | As gefunden g | Verlust mg | As berechnet g | As gefunden g | Verlust mg |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1409 | 0,1373 | 3,6 | 0,0043 | 0,0043 | 0,0 |
| 0,0436 | 0,0418 | 1,8 | 0,0091 | 0,0091 | 0,0 |
| 0,0972 | 0,0956 | 1,6 | 0,0218 | 0,0021 | + 0,3 |
| 0,0130 | 0,0130 | 0,0 | | | |

Nennenswerte Verluste zeigten sich also nur bei größeren Arsenmengen.

Tabelle 2. *Die Analyse eines natürlichen Sulfosalzes.*
Sie wurde einmal mit Hilfe des Freiberger Aufschlusses (1), das andere Mal nach Aufschluß im Chlorstrom (2) ausgeführt.

| | 1 | 2 |
|---|---|---|
| Cu | 30,18 | 30,21 |
| Sb | 23,01 | 22,96 |
| As | 2,23 | 2,23 |
| Hg | 1,37[1] | 1,37 |
| Pb | 0,14 | 0,18 |
| Fe | 15,47 | 15,69 |
| Zn | 0,68 | 0,69 |
| Ca | 0,33 | 0,33 |
| Mg | 0,03 | 0,03 |
| S | 24,10[2] | 24,10[2] |
| $SiO_2$ | 2,27 | 2,40 |
| | 99,81 % | 100,19 % |

Das bedeutend einfachere Freiberger Verfahren kann in vielen Fällen den Aufschluß im Chlorstrom ersetzen. Nur wenn es auf die Bestimmung flüchtiger Bestandteile (Se, Te, Hg) ankommt, ist man auf den Chlor-Aufschluß angewiesen. In obiger Probe fand ich den Quecksilbergehalt beim Freiberger Aufschluß zu 0,78%. Fast die Hälfte hat sich also verflüchtigt.

III. *Kupfer geht beim Freiberger Aufschluß in das sulfalkalische Filtrat* über. Dies ist eine altbekannte Tatsache. Trotz der fast vollkommenen Bindung des Polysulfidschwefels mit Kaliumcyanid bleiben wenige Milligramme in Lösung, die aber bei den folgenden Trennungen der Sulfosäuren leicht bestimmbar sind. Bei dem obigen Analysenbeispiel (siehe bei II.) fiel das restliche Kupfer nach Ansäuern des sulfalkalischen Filtrates mit dem Schwefelantimon aus. Das im $H_2S$-Strom erhitzte und

[1] Beim Chloraufschluß bestimmt.
[2] In einer besonderen Einwaage nach Fresenius bestimmt.

gewogene Sulfidgemenge wurde im KJELDAHL-Kölbchen in 2—3 ml konz. Schwefelsäure unter schwachem Erhitzen gelöst und die nach dem Verdünnen ausfallende antimonige Säure durch Zugabe von Weinsäure gelöst. Die Lösung wurde mit Alkalilauge übersättigt und das Kupfer mit Natriumsulfidlösung gefällt. Das am Tage darauf filtrierte Schwefelkupfer wurde zu Oxyd verglüht, gewogen und der auf CuS umgerechnete Betrag von der Auswaage $Sb_2S_3$ (+ CuS) abgezogen. Das restliche Kupfer wurde zu 0,0016 g gefunden.

Man kann auch so verfahren, daß das am Papierfilter gesammelte $Sb_2S_3$ (+ CuS) mit 2 n Natronlauge (mit etwas Schwefelnatrium) vom Filter gelöst wird, wobei das Schwefelkupfer am Filter zurückbleibt. Das ausgeglühte CuO wird gewogen, (das Kupfer der Hauptmenge zugerechnet) oder mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und die Lösung der Schmelze mit der Hauptlösung des Kupfers vereinigt. Aus dem alkalischen Filtrat fällt nach Ansäuern reines $Sb_2S_3$ aus.

Direktor Dipl.-Ing. Chem. IMRE SARUDI, Szeged, Valéria-tér 10.

---

Aus der Bay. Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft
und dem Agrikulturchem. Institut d. Techn. Hochschule München-Weihenstephan
(Direktor: Prof. Dr. E. HOFMANN).

# KJEHLDAHLaufschluß mit Zusatz von Überchlorsäure.

Von
FRANZ J. KOCH.

*(Eingegangen am 3. Juli 1950.)*

Die Stickstoffbestimmung nach KJEHLDAHL[1] hat bei der Analyse der Lebens- und Futtermittel wie kaum eine andere analytische Methode Bedeutung erlangt. Seit sie zum erstenmal beschrieben wurde, ist sie laufend verbessert worden, in erster Linie in apparativer Hinsicht. Aber auch an Vorschlägen von Katalysatoren, welche den Aufschluß der organischen Substanz beschleunigen, hat es nicht gefehlt. Als ausgesprochenes Oxydationsmittel wurden von KJEHLDAHL selbst Kaliumpermanganat und von KLEINMANN[2] Wasserstoffperoxyd benutzt. In den letzten 10 Jahren hat das Selenreaktionsgemisch nach WIENINGER allgemeine Anwendung gefunden.

Bei der Durchführung von Arbeiten auf dem Gebiet des Phosphorsäurestoffwechsels sind Versuche ausgeführt worden über die Zerstörung der organischen Substanz mit Überchlorsäure. Es zeigte sich, daß man mit etwa 0,1—0,2 g Substanz auskommt und sowohl bei der Bestimmung der Phosphorsäure wie auch des Stickstoffs Werte erhält, die mit den Vergleichsanalysen nach der bisherigen Vorschrift übereinstimmen.

*Der Aufschluß.*

Etwa 0,2 g Substanz werden in einem weiten 250 ml Becherglas mit 15 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und erhitzt. Die Substanz verkohlt und fängt an zu schäumen. Man wartet, bis das starke Schäumen aufgehört hat. Ohne das Erhitzen zu unterbrechen gibt man tropfenweise aus einer Pipette Überchlorsäure (60% ig) hinzu. Das Reaktionsgemisch wird schon nach Zugabe der ersten Tropfen heller und durchsichtig und ist bald farblos. Es sind zu 0,2 g Substanz etwa 8—10 Tropfen Überchlorsäure notwendig. Bemerkt soll noch sein, daß wegen der entstehenden, stechenden Dämpfe wie beim üblichen Aufschluß unter dem Abzug gearbeitet werden muß.

Der Aufschluß nimmt nur einige Minuten in Anspruch. Befürchtungen, daß Stickstoff bei diesem Aufschluß verlorengehen könnte, haben sich nicht bestätigt, wie die folgende Tabelle zeigt. Ihre Werte sind aus einer Serie von 93 Bestimmungen herausgenommen. Die Substanzen wurden mit Selenreaktionsgemisch nach WIENINGER in der Parallelbestimmung mit Überchlorsäure aufgeschlossen. Wie üblich ist dann das Ammoniak in 0,1 n Schwefelsäure übergetrieben und mit 0,02 n Natronlauge titriert worden.

Die Methode scheint also wohl geeignet, die Aufschlußzeit bei Stickstoffbestimmungen bedeutend zu verkürzen,

Tabelle 1.

| Substanz | % N Aufschluß mit | |
|---|---|---|
| | Selenreaktionsgemisch | $HClO_4$ |
| Weidelgras 7 | 3,08 | 3,066 |
| Weidelgras 49 | 2,41 | 2,55 |
| Hopfen 3 | 3,836 | 3,840 |
| Kasein | 11,396 | 11,420 |
| Gerstenkörner 1 | 1,54 | 1,57 |
| Gerstenkörner 14 | 1,57 | 1,65 |
| Gerstenstroh 1 | 1,09 | 1,15 |
| Gerstenstroh 2 | 0,76 | 0,77 |
| Kartoffel 1 | 1,16 | 1,12 |
| Kartoffel 12 | 1,04 | 0,99 |

## Literatur.

[1] Diese Z. **22**, 366 (1883). — [2] Angew. Chem. **34**, 625 (1921); hier auch weitere Literatur.

Dipl. Ing. FRANZ J. KOCH, Bayerische Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft, Weihenstephan bei Freising/Obb.

Aus dem Laboratorium für Feinmeßtechnik und Werkstoffveredlung, Flensburg.

# Schnellmethode zur Bestimmung von Natriumalginat.

Von

A. Gädeke.

*(Eingegangen am 1. August 1950.)*

Alginsäure und ihre Salze[1] spielen als Verdickungsmittel, Quellstoffe und Faser-Rohstoffe eine Rolle, der der Analysenstand nicht entspricht. Es fehlt zumal an Betriebsmethoden, die den Gehalt einer Lösung rasch zu bestimmen gestatten. Die Methode von R. M. McCready, Swenson und W. D. Maclay[2] spaltet mit Salzsäure und bestimmt die gebildete Kohlensäure bei einem Zeitbedarf von 1,5—2 Std. Wir haben versucht, eine Betriebsmethode zu finden, die apparativ einfacher ist und mit ausreichender Genauigkeit beträchtlich weniger Zeit braucht.

Das Alginat wird mit Cer(IV)-sulfatlösung oxydativ abgebaut. Der Verbrauch an Cer(IV)-sulfat bestimmt die Menge Alginat.

*Ausführung.* Eine Alginatlösung, die zwischen 3 und 15 mg Natriumalginat in etwa 25 ml Wasser gelöst enthält, wird mit 40 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung unter Zusatz von 100 mg Silbersulfat und 5 g Natriumsulfat (Menge als wasserfreies Salz gerechnet) unter gelegentlichem Schütteln 2 min zum gelinden Sieden erwärmt. Nach Abkühlen wird auf 100 ml aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. Vom Filtrat werden 50 ml mit Eisen(II)-sulfatlösung 0,1 n gegen Ferroinlösung als Indicator titriert. (Verbrauch a ml 0,1 n Ce $(SO_4)_2$-Lösung für 100 ml titrierter Lösung.) mg Natriumalginat = 1,28 a.

*Zur Ermittlung der Arbeitsbedingungen.* 1. Säuert man die Mischung von Cer(IV)-sulfatlösung und Natriumalginat mit einigen ml 0,1n Schwefelsäure an, dann entstehen beim Zersetzen in der Wärme Klumpen, die nicht vollständig in Lösung zu bringen sind. Die Klumpen enthalten Alginsäure. Der Verbrauch an Cer(IV)-sulfat je mg eingewogenen Natriumalginates sinkt in unreproduzierbarer Weise je stärker die Klumpenbildung ist.

Zusatz reichlicher Mengen von Natriumsulfat mit der Absicht, die Acidität der Cer(IV)-sulfatlösung zurückzudrängen, bewirkte, daß der bei verschiedenen Einwaagen ermittelte Verbrauch an Cersulfat je mg Natriumalginat wesentlich konstanter wurde. Der Zusatz von Natriumsulfat hatte die günstigste Wirkung bei 5 g je Analyse.

2. Die Werte streuten noch stark. Sie hingen unter anderem sehr von der Zersetzungsdauer ab. Es wurde versucht, durch Zusatz von Katalysatoren (Osmiumsäure, Vanadiumpentoxyd gelöst in Schwefelsäure,

[1] Colloid-Chemistry of the Alginates; Colloid-Chemistry IV/1. Herausgeb. Jerome Alexander, New York 1947.

[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 290 (1946).

Silbersulfat) die Gleichmäßigkeit zu verbessern, wobei nur Silbersulfat eine rasche, gleichmäßige Alginatzersetzung gab.

3. Die Titrationen wurden schärfer, wenn mit filtrierter Lösung gearbeitet wurde.

Aus vielen Versuchen mit abgewandelten Konzentrationen der Zusätze wurde als Analysenvorschrift diejenige herausgesucht, bei der in mehreren Reihen bei abgestufter Konzentration an Natriumalginat ein konstanter Quotient: ml Cer-Verbrauch/mg Natriumalginat auftrat.

A. Gädeke, Flensburg, Schleswiger Str. 64.

# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

## I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

**Literatur.** W. H. Westphal: *Physik.* Ein Lehrbuch. 14. u. 15. Auflage. XII, 758 Seiten mit 650 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950. Preis geb. DM 29,70.

Dieses ausgezeichnete, für den Hochschüler bestimmte Werk umfaßt nicht nur die üblichen Gebiete der praktischen Physik wie Mechanik, Wärmelehre, Elektrizität, Magnetismus und Optik, sondern auch die Relativitätstheorie, die Kernphysik und die Astrophysik. Obwohl die einzelnen Kapitel recht anschaulich wiedergegeben werden, wird jedoch nur derjenige wirklichen Nutzen aus ihnen ziehen, der mit den Grundlagen der Infinitesimalrechnung und Vektoranalysis vertraut ist. Das Buch kann, besonders im Hinblick auf die Fülle neuerer Tatsachen, zum Studium der Physik wie auch der physikalischen Chemie der Materie wärmstens empfohlen werden.

M. v. Stackelberg: *Polarographische Arbeitsmethoden*, 478 Seiten mit 113 Abbildungen, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1950. Preis Ganzleinen DM 28,—.

Der Verfasser bringt als hervorragender Kenner der Polarographie in seinem Buch alle Einzelheiten, die man auf diesem Gebiet wissen muß. Nach einer kurzen Einführung in die Methodik der Polarographie, vor allem der genauen Beschreibung der Quecksilbertropfelektrode, gibt der Verfasser spezielle Analysenvorschriften zur Durchführung der anorganischen und organischen Polarographie, der sich die Theorie zu diesem Gebiet und eine ausführliche Literaturzusammenstellung anschließen. Durch viele Abbildungen im Text wird das Studium der einzelnen Kapitel sehr erleichtert.

L. Kratz: *Die Glaselektrode und ihre Anwendungen.* XII, 377 Seiten mit 77 Abbildungen und 20 Tabellen. Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt/Main 1950. Preis br. DM 41,50, geb. DM 44,—.

Nach einer kurzen Erläuterung der Begriffe $p_H$, Aktivität und der elektrometrischen $p_H$-Messung schildert der Verfasser im einzelnen die Eigenheiten der Glaselektrode, insbesondere die Abhängigkeit der zur $p_H$-Messung benötigten Potentiale von Glassorte und Temperatur. Zum Schluß werden noch Anwendungen der Glaselektrode auf $p_H$-Messung und -Titration wie auch ihre Eignung als Bezugselektrode zu $r_H$-Untersuchungen beschrieben. Schematische Zeichnungen im Text fördern das Verständnis der einzelnen Kapitel, denen sich ein Literaturverzeichnis von 1875—1948 anschließt.

A. Palm unter Mitarbeit von H. Roth: *Registrierinstrumente.* VIII, 220 Seiten mit 203 Abbildungen im Text. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950. Ladenpreis: Ganzleinen DM 19,50.

Das Büchlein bringt in knapper Darstellung die für den Techniker und Physiker wichtigen Registrierinstrumente, besonders die Selbstschreiber. Diese können mechanisch, elektromagnetisch wie auch auf optischem Wege mit Hilfe von Licht- und Elektronenstrahlen betrieben werden; letztere sind als trägheitslose Registrierinstrumente besonders empfindlich. In den letzten Kapiteln werden viele Anwendungen besonders auf dem Gebiete der Technik beschrieben. O. Fuchs.

W. Böttger unter Mitwirkung von J. Goubeau, G. Rienäcker, W. Schuhknecht: *Physikalische Methoden der analytischen Chemie.* Zweiter Teil: Leitfähigkeit, Polarographie, Elektroanalyse. Zweite, erweiterte Auflage. XX, 644 Seiten mit 156 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. Leipzig 1949. Preis gebunden DM 48,—.

Eingeleitet wird das Buch mit einem warmherzigen Nachruf von Goubeau auf Wilhelm Böttger. Dann folgen die Abschnitte über die Leitfähigkeitstitration von G. Jander und O. Pfundt sowie über die angewandte Konduktometrie von K. Šandera. Diese Kapitel haben gegenüber der 1. Auflage nur eine mäßige Vermehrung des Umfanges erfahren. Dagegen sind die Beiträge von J. Heyrowský über Polarographie und von W. Böttger über Elektroanalyse stark erweitert. Dieses ist bedingt sowohl durch die zunehmende Bedeutung einzelner Verfahren als auch durch die Tatsache, daß der erschwerten Literaturbeschaffung durch eine ausführlichere Darstellung Rechnung getragen wurde. Bei der Erfahrung, welche die einzelnen Autoren auf den von ihnen behandelten Fachgebieten besitzen, bedeutet die neue Auflage eine begrüßenswerte Bereicherung unserer analytischen chemischen Literatur trotz der über einzelne Gebiete erschienenen Monographien.

C. Burry: *Das Polarisationsmikroskop.* Eine Einführung in die mikroskopische Untersuchungsmethodik durchsichtiger kristalliner Stoffe für Mineralogen, Petrographen, Chemiker und Naturwissenschaftler im allgemeinen. 308 Seiten mit 165 Abbildungen und 4 Tafeln. Verlag Birkhäuser, Basel 1950. Preis broschiert 28,80 sfr, gebunden 32,80 sfr.

Die Absicht des Verfassers war es, eine Darstellung des Stoffes zu geben, welche die Mitte hält zwischen den ausgesprochen elementaren Einführungen und den umfangreichen, große mathematische Kenntnisse

voraussetzenden Werken. Außerdem sollte eine eingehende Anleitung für die praktische Arbeit gegeben werden. Zunächst werden Grundbegriffe der Kristalloptik erörtert. Daran schließt sich eine Besprechung des Aufbaues des Mikroskopes, wobei im Anschluß auch die Herstellung mikroskopischer Präparate beschrieben wird. Es folgen Untersuchungen im natürlichen Licht wie Längen-, Dicken-, Flächenmessungen, ferner die Besprechung orthoskopischer und konoskopischer Untersuchungsmethoden, der Verhältnisse bei absorbierenden Kristallen, der Bestimmung der Lichtbrechung nach der Immersionsmethode. Schließlich werden noch der Universaldrehtisch sowie die Konstruktion und Berechnung der Auslöschungsschiefe für beliebige Flächen und Zonen zweiachsiger Kristalle erörtert. Die Darstellung läßt überall die langjährige Erfahrung des Verfassers erkennen, so daß das Buch, das z. B. auch die Bedürfnisse der Biologen berücksichtigt, allen denjenigen empfohlen werden kann, bei denen die Elemente der geometrischen Kristallographie sowie Vertrautheit mit der stereographischen Projektion vorausgesetzt werden können. A. Gehring.

K. W. Wagner: *Das Molekül und der Aufbau der Materie.* Vorträge von W. Kossel, F. Hund, E. Justi, O. Kratky und P. A. Thiessen (Band 101 der Sammlung „Die Wissenschaft", Herausgeber Prof. Dr. W. Westphal). VII, 319 Seiten mit 154 Abbildungen im Text. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1949. Preis Hlw. DM 18,80.

In dem vorliegenden Band sind die Vorträge wiedergegeben, die im Rahmen einer Vortragsreihe des Verbandes Deutscher Elektrotechniker von hervorragenden Physikern im Winter 1943/44 gehalten wurden. Im ganzen sind es 12 Vorträge und zwar W. Kossel, Atom, Molekül, Kristall, Grundbegriffe der Ordnung und Bindung; W. Kossel, Heteropolare Verbindungen I: Energie und Reaktionsfragen; W. Kossel, Heteropolare Verbindungen II: Strukturfragen; W. Kossel, Auf- und Abbau des Festkörpers (Wachstum, Ätz- und Korrosionsvorgänge); F. Hund, Die Grundtatsachen des Aufbaues der Materie und das Wirkungsquantum; F. Hund, Die Deutung der die Materie zusammenhaltenden Kräfte; F. Hund, Molekelmodelle; F. Hund, Die festen, nicht polar gebundenen Stoffe; E. Justi, Die Berechnung der kalorischen Daten des Gaszustandes; O. Kratky, Makromoleküle; A. Thiessen, Kolloide. Zum Vortrag über Makromoleküle ist in einem Nachtrag die neue rasche Entwicklung auf diesem Gebiet berücksichtigt. Die Vorträge, die auf einem sehr hohen Niveau stehen, sind auch dem Chemiker zum Studium sehr zu empfehlen. Ihr Verständnis setzt freilich Kenntnisse in der Physik und Mathematik voraus.

H. Reihlen: *Remsens Einleitung in das Studium der Chemie.* 15., völlig neubearbeitete Auflage. XVI, 354 Seiten mit 60 Abbildungen und 5 Tafeln. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1950. Preis geb. DM 10,—.

Kurz vor seinem am 2. März 1950 erfolgten Tode konnte Prof. Dr. Hans Reihlen die 15. Auflage von Remsens Einleitung fertigstellen

und damit das Werk, das er seit 15 Jahren betreute, der neuen Entwicklung der Chemie anpassen. Die letzte Neubearbeitung erfuhr das Buch in der 1939 erschienenen 10. Auflage[1], die 11.—14. Auflage waren fast unveränderte Neudrucke dieser Ausgabe[2].

In der jetzt vorliegenden Bearbeitung wurde die neue Nomenklatur der anorganischen Verbindungen weitgehend durchgeführt. Die alten Strukturformeln der anorganischen Verbindungen (Bindestrichformeln) wurden nur soweit beibehalten als sie das Verständnis der aus anorganischer und organischer Komponente bestehenden Verbindungen erleichtern. Die Elektronentheorie der Valenz wird eingehender als bisher behandelt. Die Abschnitte über die Kernchemie, die neuen Elemente und ähnliche sind neu geschrieben. Viele andere Abschnitte wurden verbessert, wo es notwendig schien erweitert, an anderen Stellen knapper gefaßt oder, wenn überholt, ganz gestrichen. So wird Remsens Einleitung in die Chemie weiteren Generationen von Studierenden ein zuverlässiger Führer sein.

F. L. Breusch: *Lehrbuch der gesamten Chemie.* 608 Seiten mit 86 Figuren. Wepf und Co.-Verlag, Basel 1948. Preis in Leinen gebunden sfr 45,—.

Das Buch ist in erster Linie für Studierende der Medizin geschrieben, also für Studierende, die Chemie nur als Nebenfach betreiben. Aus diesem Grunde ist die Zusammendrängung des gesamten Stoffes der allgemeinen, anorganischen und organischen Chemie in einen Band gerechtfertigt. Dem Verfasser ist es aber gelungen, dem Studierenden auf dem verhältnismäßig engen Raum einen gründlichen Einblick in das Wesen und die Bedeutung der Chemie zu geben und ihn überdies mit vielen Einzeltatsachen bekannt zu machen. Die Darstellung ist knapp und klar. Manche Hinweise auf abseits liegende Gebiete machen die Lektüre anregend. Der neueste Stand der Entwicklung der Chemie ist, soweit man feststellen kann, überall berücksichtigt. Unter jeder Formel einer Substanz stehen kurze Angaben über Aussehen, Schmelz-, Siedepunkt und Löslichkeit, wodurch im Text Raum gespart wird. Auf die gute Wiedergabe der Reaktionsgleichungen (die durchlaufend numeriert sind) ist großer Wert gelegt. Anschauliche Abbildungen und Diagramme unterstützen das Verstehen des Textes. Das Werk kann auch Chemikern zur Wiederholung sehr empfohlen werden; sie werden daraus manche Anregung erhalten.

Robert Klement: *Allgemeine und anorganische Chemie in einer Übersicht.* XV, 523 Seiten mit 73 Abbildungen. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1949. Preis Hlw. DM 24,50.

Wie der Titel sagt, bringt das Werk eine Übersicht über die allgemeine und anorganische Chemie. In dem allgemeinen Teil werden in sehr klarer

[1] Vgl. diese Z. **118**, 105 (1939/40).
[2] Vgl. diese Z. **121**, 354 (1941).

und verständlicher Form alle einschlägigen Tatsachen, Gesetzmäßigkeiten und Theorien, dem neuesten Stand der Forschung entsprechend, behandelt. Der Verfasser geht in diesem Teil auch auf Gebiete ein, die in den Lehrbüchern für Anfänger meist außer acht bleiben. Der Studierende wird dadurch auf Zusammenhänge hingewiesen, die er sonst nur in größeren Spezialwerken verstreut findet.

Im zweiten Teil des Werkes, in der anorganischen Chemie, hat der Verfasser eine neuartige Stoffeinteilung angewendet. Es werden nämlich nicht Element nach Element besprochen, vielmehr werden nach Behandlung der freien Elemente die Verbindungen mit den gleichen Partnern, also die Wasserstoff-, Halogen-, Sauerstoff-, Schwefelverbindungen usw. gruppenweise gemeinsam behandelt. Dadurch ergeben sich lehrreiche Vergleiche und es werden Beziehungen aufgezeigt, die bei sonst üblichen Stoffeinteilungen leicht übersehen werden. Sehr anregend wirkt auch, daß der Verfasser an vielen Stellen auf die Eingriffe der anorganischen Chemie in andere Teile der Naturwissenschaften, z. B. in die Mineralogie, Biologie usw. hinweist.

Das vorliegende Werk kann den Studierenden als Ergänzung zu den Vorlesungen warm empfohlen werden. Für Studierende, die Chemie nur als Hilfswissenschaft benötigen, sind durch besonderen Druck jene Stellen gekennzeichnet, die sie beim Studium außer acht lassen können.

F. Hein: *Chemische Koordinationslehre.* XVII, 683 Seiten mit 41 Abbildungen. S. Hirzel Verlag, Leipzig 1950. Preis Hlw. DM 41,—.

Die klassischen Werke von A. Werner bzw. P. Pfeiffer, *Neuere Anschauungen in der anorganischen Chemie*, und R. Weinland, *Einführung in die Komplexchemie* sind seit Jahren nicht mehr neu bearbeitet worden und daher in wesentlichen Teilen ihres Inhalts durch die inzwischen erzielten Fortschritte der Wissenschaft überholt. Man muß es deshalb begrüßen, daß Prof. Hein sich entschloß, seine Vorlesungen auf diesem Spezialgebiet zu einem zusammenfassenden Werk über das Gesamtgebiet der chemischen Koordinationslehre zu verarbeiten.

Aus dem Inhalt sei hervorgehoben, daß neben den eigentlichen anorganischen Komplexverbindungen in einem besonderen Kapitel unter der Bezeichnung Elementenkomplexe die Metallcarbonyle und verwandte Verbindungen behandelt werden. Es folgen dann die Komplexverbindungen mit organischen Liganden und die organischen Verbindungen höherer Ordnung (Molekülverbindungen). Sehr wertvoll und neu ist der Abschnitt über die Bedeutung der Komplexe für Wissenschaft und Technik. Hier wird an zahlreichen Beispielen die Rolle gezeigt, welche die komplexen Verbindungen als Katalysatoren, in der Synthese, in der chemischen Forschung spielen und welche Verwendung sie in der Technik und in der chemischen Analyse gefunden haben.

Der umfangreiche Stoff ist in dem Werk übersichtlich und klar dargestellt. Besondere Vorkenntnisse, abgesehen von den Grundlagen der Elektronentheorie der Valenz werden beim Leser nicht vorausgesetzt. Das Werk von Hein bildet eine wertvolle Bereicherung der Lehrbuchliteratur; man kann ihm weite Verbreitung wünschen. A. Kurtenacker.

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

**Literatur.** G. Charlot: *Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative.* X, 328 Seiten mit 88 Abbildungen. Verlag Masson et cie, Paris 1949. Preis broschiert ffrs. 1000.

Zunächst werden in einem 133 Seiten umfassenden I. Teil die theoretischen Grundlagen der Analyse behandelt. Nach kurzer Darstellung des Atombaus werden die in diesem Zusammenhang interessierenden Begriffe wie Säuren und Basen, Oxydations- und Reduktionsmittel, Komplexe sowie die Entstehung und Veränderung der Niederschläge besprochen, wobei eingehend die gegenseitigen Beeinflussungen, wie z. B. die Einwirkungen der Komplexbildung auf das Redoxpotential erörtert werden. Es folgen Angaben über Lösungsmittel, Extraktion, Katalyse und das periodische System. Für den Analytiker ist jedoch der II. Teil bemerkenswerter, da der Verfasser hier völlig abweichend von den klassischen Methoden vorgeht. Bei jedem Element werden die Wertigkeit, der Einfluß des $p_H$-Wertes, die auftretenden Komplexe sowie die wenig löslichen Verbindungen angegeben. Dann folgen die Gleichgewichtskonstanten wichtiger Umsetzungen sowie Redoxpotentiale. Schließlich werden nur einzelne, aber sehr sorgfältig beschriebene Reaktionen aufgeführt, mit denen ein spezifischer Nachweis des Elementes bei Berücksichtigung der eingehend erörterten Störungen möglich ist. Die Analyse besteht also in der Durchführung der Einzelnachweise, wobei für jeden Nachweis nach Möglichkeit nur ein Tropfen Verwendung findet. Lediglich zum Nachweis der Erdalkalien und der Alkalien ist eine Abtrennung der übrigen Elemente nötig. Als Vorteil dieses Vorgehens werden die der Mikroanalyse überhaupt sowie die der Ausschaltung des Schwefelwasserstoffs angegeben. Wenn auch die Frage, ob der Verzicht auf Gruppentrennungen in allen Fällen von Vorteil sein wird, erst durch die praktische Erfahrung entschieden werden kann, so sei doch darauf aufmerksam gemacht, daß es dem Verfasser gelungen ist, auf engem Raum ein außerordentlich umfangreiches Tatsachen- und Zahlenmaterial zusammenzutragen, das geeignet ist, auch dem Erfahrenen in vieler Hinsicht Auskunft zu geben. Aus diesem Grunde wird ein ausführliches Sachverzeichnis vermißt.

Gaston Charlot und Denise Bézier: *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale.* Zweite Auflage. VIII, 685 Seiten mit 117 Abbildungen. Verlag Masson et cie, Paris 1949. Preis broschiert ffrs. 2000.

In einem allgemeinen Teil werden zunächst die Grundlagen der Maßanalyse, der Gewichtsanalyse und der physikalischen Methoden wie Spektralanalyse, Colorimetrie, Potentiometrie, Elektroanalyse, Polarographie und Konduktometrie besprochen. Es folgen Angaben über organische Reagenzien, Eigenschaften der Niederschläge, Trennungen, Mikroanalyse, Lösen, Zerstörung organischer Substanzen. Schließlich wird noch kurz auf die Gasanalyse eingegangen. Alle Angaben sind kurz gefaßt, wobei zur theoretischen Begründung auf den allgemeinen Teil der vorstehend besprochenen qualitativen Analyse von G. Charlot verwiesen wird.

Im II. Teil des Buches werden die Möglichkeiten der quantitativen Bestimmung der einzelnen Elemente erörtert. Nach Hinweis auf wichtige Eigenschaften des betreffenden Elementes wird zunächst dessen Abtrennung besprochen, anschließend werden die verschiedenen Bestimmungsmöglichkeiten behandelt, wobei auch spezielle Angaben für Mineralien, Legierungen usw. mitgeteilt werden. Hierbei werden in großem Umfange neueste Verfahren herangezogen, für die gleichzeitig übersichtliche Literaturhinweise gegeben werden. Somit wird auf engem Raum die Kenntnis einer Fülle von Verfahren vermittelt. Für den deutschen Leser ist es von besonderem Wert, daß er auf diese Weise über die ausländischen Fortschritte auf dem Gebiet der quantitativen Analyse unterrichtet wird. Von diesem Gesichtspunkt aus ist auch eine allgemeine Literatur-Zusammenstellung am Schluß des Buches zu begrüßen. Ein ausführliches Inhaltsverzeichnis beschließt das Buch, das aus den genannten Gründen auch in Deutschland Verbreitung finden wird.

P.-E. Wenger und Y. Rusconi: *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale.* Quatrième rapport. Recommandés par la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée. 104 Seiten. Société d'Édition d'Enseignement Supérieur, Paris 1950. Preis broschiert 600 ffrs.

Das Buch stellt die Fortsetzung der bisher erschienenen drei Berichte dar[1] und entspricht hinsichtlich der Darstellung dem zweiten. Die einzelnen Reaktionen werden also ausführlich unter Angabe der Literatur, des Ablaufes und der Durchführung der Reaktion, der Empfindlichkeit usw. mitgeteilt. Außer den bereits erwähnten Herausgebern waren an der Berichterstattung beteiligt G. Charlot und D. Bézier, Cl. Duval, J. Gillis und J. Hoste, J. Matthews, C. J. van Nieuwenburg, A. Okáč, N. Strafford, J. H. Yoe. Bei der anerkannten Bedeutung dieser Berichte bedarf das Buch keiner weiteren Empfehlung.

A. Gehring.

G. H. Osborn und W. Stross: *Modern Methods for the Analysis of Aluminium Alloys.* VII, 144 Seiten. Chapman & Hall Ltd., London 1949. Preis 13/6 Schilling.

Die Association of Light Alloy Refiners (ALAR) betraute einen Ausschuß von 10 Spezialchemikern mit der Aufgabe, genaue, verläßliche, nach Möglichkeit rasch durchführbare Methoden für die Analyse von Aluminium-Legierungen auszuarbeiten. Die Ergebnisse der Arbeit des Ausschusses sind in dem vorliegenden Werk niedergelegt. Die ausgewählten und genau beschriebenen Methoden sind teils bekannte Standardmethoden, teils Verfahren, die bisher in der Aluminiumuntersuchung nicht üblich waren und die man daher in anderen einschlägigen Laboratoriumsbüchern nicht findet. Alle Methoden sind genau überprüft und wo notwendig in Einzelheiten verbessert worden. Berücksichtigung fanden gewichtsanalytische, maßanalytische, elektrolytische, photometrische und polarographische Methoden. Als Einleitung zu den elektrolytischen, photometrischen und polarographischen Verfahren sind

[1] Vgl. diese Z. **129,** 392 (1949).

besondere Kapitel über die Grundlagen und die Durchführung dieser Verfahren eingeschaltet. Im letzten Teil des Buches werden Analysenschemen gebracht, die es ermöglichen, in einer einzigen Einwaage alle in Betracht kommenden Elemente zu bestimmen.

Das Werk ist für jeden wertvoll, der mit der Untersuchung von Aluminium-Legierungen zu tun hat. A. Kurtenacker.

**Kupfer, Silber, Gold.** Die *elektrolytische Bestimmung von Kupfer aus phosphorsaurer Lösung* liefert nach G. Norwitz[1] ausgezeichnete Resultate und wird für die Untersuchung von Messing, Bronzen, Legierungen auf Zinn-Basis und Aluminiumlegierungen sehr empfohlen.

*Zur Bestimmung von Cu in Messing und Bronzen* wird 1 g Substanz in einem 300 ml-Becherglas mit 20 ml $HNO_3$ (1 : 1) ohne Erwärmen (zur Vermeidung des Abscheidens von $SnO_2$) gelöst. Nach Zusatz von 10 ml $H_2O$ und 10 ml $H_3PO_4$ (85%ig) wird die Lösung zur Entfernung der Stickoxyde 2 min zum Sieden erhitzt, auf 200 ml verdünnt und mit 2 Tropfen 0,1 n Salzsäure versetzt. Die Elektrolyse wird bei 2 Volt und 2 Ampere bei Verwendung einer gewöhnlichen Pt-Drahtnetzelektrode (und Spirale) unter Rühren innerhalb 1,5 Std durchgeführt. Geringe Mengen abgeschiedener Metazinnsäure stören nicht. Pb kann nicht gleichzeitig mit abgeschieden werden, weil die $H_3PO_4$ die Abscheidung verhindert.

*Bestimmung von Cu in Legierungen auf Zinn-Basis.* 1 g Substanz wird in 8 ml HCl + 8 ml $HNO_3$ gelöst. Bei Nachlassen der Reaktion wird nach Zusatz von 15 ml $H_3PO_4$ die Lösung erhitzt, bis die gesamte HCl und $HNO_3$ vertrieben sind. Die Farbe der Lösung geht hierbei in reines Blau über. Nach Abkühlen der Lösung wird mit 50 ml $H_2O$ verdünnt und 10 min gekocht. Dann wird auf 200 ml verdünnt, und es werden zur Elektrolyse 10 ml konzentrierte $HNO_3$ zugesetzt. Die warme Lösung wird bei 3 Volt und 2 Ampere unter Rühren elektrolysiert. Die Gegenwart von $H_3PO_4$ verhindert die Abscheidung von Sn und Sb. Pyrophosphorsäure verhindert diese Abscheidung nicht; diese Säure wird durch Kochen in $H_3PO_4$ umgesetzt. In 12 min ist das gesamte Cu abgeschieden. Nicht zu empfehlen ist die Methode bei Sn-Legierungen, die Ag oder mehr als 0,05% Bi enthalten.

*Cu-Bestimmung in Aluminiumlegierungen.* 1 g Substanz wird in 60 ml einer Säurelösung aus einer Mischung von 750 ml konzentrierter $H_3PO_4$, 1000 ml konzentrierter $HNO_3$ und 250 ml konzentrierter $H_2SO_4$ erhitzt, bis die Lösung klar ist. Nach dem Abkühlen wird mit $H_2O$ auf 200 ml verdünnt, und es werden 3 ml konzentrierte $HNO_3$ zugesetzt. In ½ Std wird bei 3 Volt und 2 Ampere unter Rühren das Cu abgeschieden.

Das Verfahren ist nicht zu empfehlen für Al-Legierungen, die Sn, Sb, Bi oder Ag enthalten. Silicide, $SiO_2$ und Si werden durch eine Mischsäure aus $H_3PO_4$ und $H_2SO_4$ vollkommen gelöst, die Lösung bleibt auch beim Verdünnen mit $H_2O$ klar. Die elektrolytische Cu-Bestimmung ist sehr genau, selbst bei höheren Si-Gehalten in den Aluminiumlegierungen. F. Meyer-Wildhagen.

C. G. Rajchinštejn[2] berichtet über ein Verfahren zur *Bestimmung geringer Mengen Kupfer mittels Hydrazinsulfat* in Form der schwerlöslichen Verbindung $CuSO_4(N_2H_4)_2H_2SO_4$. Die Auswertung erfolgt entweder durch Wägen des Niederschlages oder durch bromatometrische Titration von Hydrazin nach Auflösen der Komplexverbindung. Die

[1] Analytic. Chemistry **21**, 523 (1949).

[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 1407 (1949).

Hydrazin-Titration mit Bromat in salzsaurer Lösung (1 : 1) liefert mit den Indikatoren Fuchsin, Tropäolin 00 oder Thymolblau genauere Resultate als mit Methylorange oder Indigocarmin. Die Genauigkeit der Methode beträgt 0,2%.

Man säuert 3 ml $CuSO_4$-Lösung mit 5 Tropfen 0,1 n Salz- oder Schwefelsäure an, versetzt mit 10 ml gesättigter Hydrazinsulfatlösung, filtriert den Niederschlag nach einiger Zeit durch einen Glasfiltertiegel, wäscht 2 mal mit 0,02 mol. Hydrazinlösung, 3 mal mit kaltem Wasser und Alkohol. Die Menge der jeweiligen Waschflüssigkeit soll 0,5—1,0 ml betragen. Der Niederschlag wird eine Stunde bei 100—110° getrocknet, gewogen, anschließend in 20 ml 6 n Salzsäure gelöst und mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung in Gegenwart von 0,1%iger Tropäolin 00-Lösung titriert. Die Methode gestattet eine Bestimmung von noch 0,2 mg Cu.

Zur *Bestimmung von Kupfer in Magnalium* werden 0,1—1 g Legierung in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst, die Lösung wird mit dreifacher Menge Wasser verdünnt, der aus Cu und $SiO_2$ bestehende Rückstand in Salpetersäure (1 : 2) gelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird eingedampft, mit 3—5 Tropfen 0,1 n Schwefelsäure angefeuchtet, nochmals eingedampft und in geringer Menge Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 5 Tropfen 0,1 n Schwefelsäure angesäuert und mit 10 ml gesättigter Hydrazinsulfatlösung versetzt. Bei einem Cu-Gehalt von 0,02 g wird der Niederschlag nach 3 Std, bei 0,002 g und weniger am nächsten Tage filtriert.

Zur *Bestimmung von Kupfer in Duraluminium* werden 0,4—0,5 g Einwaage mit 20 ml 25%iger Natronlauge behandelt, die Lösung wird danach mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und der Niederschlag wie bei Magnalium behandelt.

Die Cu-Bestimmung wird durch die Gegenwart von Titan auch bei 20facher Menge nicht gestört. In Gegenwart von Nickel ist die Methode nicht anwendbar, da infolge induzierter Fällung zu hohe Resultate erhalten werden. A. Trofimow.

*Zur oxydimetrischen Bestimmung von Kupfer* löst man nach F. Burriel Marti und F. Lucena Conde[1] Kupfer(I)-rhodanid in Eisen-(III)-sulfat-Lösung und titriert das dabei entstandene Eisen(II)-sulfat mit Kaliumdichromatlösung gegen Diphenylamin als Indikator. Die Grundlage des Verfahrens bildet die Reaktion $3CuSCN + 2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe(SCN)_3 + 3FeSO_4 + 3CuSO_4$. Die tief rot gefärbte Lösung wird durch einen Zusatz von Quecksilber(II)-nitratlösung entfärbt, wobei das $SCN'$-Ion in einen löslichen Quecksilber(II)-Komplex ($SCN \cdot Hg \cdot NO_3$) übergeht, der durch das Oxydationsmittel nicht angegriffen wird. Chlor-Ionen stören, weil sie einen Teil des zugesetzten Hg(II)-nitrates unter Bildung von wenig dissoziiertem $HgCl_2$ verbrauchen.

Die Bestimmung kann in 15—20 min ausgeführt werden. Die Fehlergrenze beträgt etwa $\pm$ 0,4% der vorhandenen Kupfermenge.

*Ausführung*: Die neutrale oder schwach saure, 200—250 ml betragende, 0,06—0,3 g Kupfer als Sulfat enthaltende Lösung wird in einem mit Gaszu- und -ableitungsrohr versehenen 500 ml-Erlenmeyerkolben kalt mit $SO_2$-Gas gesättigt. Unter weiterem Durchleiten von Schwefeldioxyd erhitzt man zum Sieden, und fällt tropfenweise mit 0,2 n Kaliumthiocyanatlösung. Die Flüssigkeit muß vollständig farblos werden; eine grünliche Färbung, welche durch Thiocyanatzuschuß nicht verschwindet, zeigt, daß ein störendes Oxydationsmittel oder zuviel freie Säure darin enthalten ist. Nach beendeter Fällung vertreibt man

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 230 (1948).

Schwefeldioxyd durch einen kräftigen Kohlendioxydstrom, läßt im Kohlendioxydstrom auf Zimmertemperatur erkalten, gibt 25 ml 1:4 verd. Schwefelsäure zu und dann tropfenweise unter kräftigem Schütteln 0,5 m Eisen(III)-sulfatlösung, bis der Kupfer(I)-thiocyanatniederschlag unter starker Rotfärbung der Flüssigkeit vollständig gelöst ist. Dann fügt man *auf einmal* ebensoviele ml 0,2 m Quecksilber(II)-nitrat oder -sulfatlösung zu, als man 0,2 n Kaliumthiocyanatlösung für die Kupferfällung verbraucht hat, worauf die tiefrote Färbung der Lösung der Mischfarbe von Eisen(III)- und Kupfer(II)-salz weicht. Man gibt noch 10 ml konz. Phosphorsäure (D 1,75) zu, 3 Tropfen 1%ige Diphenylamin-Schwefelsäurelösung und titriert mit 0,1 n Kaliumdichromatlösung. 1 ml 0,1 n Kaliumdichromatlösung entspricht 6.357 mg Kupfer. Bei *allmählicher* Zugabe der Quecksilbersalzlösung bildet sich ein Niederschlag von Quecksilber(II)-thiocyanat, der sich nur in einem Überschuß von Quecksilber(II)-nitratlösung langsam wieder löst.

A. Eichler.

Ein *Verfahren zur amperometrischen Titration von Kupfer und Zink* hat J. T. Stock[1] ausgearbeitet. Ausgehend von der Tatsache, daß Chinaldinsäure als Fällungsreagens für Kupfer und Zink verwandt werden kann und ein Überschuß an Fällungsmittel polarographisch genau erfaßbar ist[2], wird folgende Vorschrift gegeben:

Wird eine höchstens $3 \cdot 10^{-3}$ molare *Kupfer*sulfatlösung, die 0,02—0,03% Gelatine enthält und sorgfältig laufend mit Stickstoff gelüftet wird, mit $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ molarer Chinaldinsäure (auf $p_H$ 5 eingestellt) in 50%iger alkoholischer, aldehydfreier Lösung versetzt, so läßt sich an der tropfenden Quecksilberelektrode[3] in der üblichen Anordnung bei — 1,2 Volt gegen das Quecksilberbodenpotential ein Stromabfall messen, der bei 60° C im Äquivalenzpunkt in einen ausgeprägten Anstieg umschlägt. Die Ergebnisse sind am günstigsten bei Anwendung kleiner Zellen (2—5 ml) und wenn das Verhältnis Volumen zu benetzter Oberfläche klein ist. Spuren chinaldinsauren Kupfers an den Wandungen scheinen die Fällung zu beschleunigen. Wird umgekehrt verfahren, d. h. Chinaldinsäure-Lösung mit Kupfersulfatlösung titriert, so erhält man bereits bei Raumtemperatur zuverlässige Ergebnisse. Praktisch wird am vorteilhaftesten die Kupferlösung mit überschüssigem Fällungsmittel versetzt und sodann bei Raumtemperatur mit Kupferlösung zurücktitriert.

Infolge des größeren Löslichkeitsproduktes des chinaldinsauren Zinks sind die Titrationskurven für *Zink* weniger zuverlässig auswertbar, insbesondere da bei niederen Konzentrationen und bei —1,06 Volt und $p_H$ 5 an Stelle des Diffusionsstroms des Zinks jener der Chinaldinsäure beobachtet wird. Erst bei Chinaldinsäureüberschuß tritt daher ein Stromanstieg ein. Für die Bestimmung von Zink neben Kupfer ergibt sich daher folgendes Verfahren:

Wird bei — 1,06 Volt und $p_H$ 5 titriert, so sinkt die beobachtete Stromstärke ab, bis alles Kupfer gefällt ist, bleibt sodann bei weiterer Chinaldinsäurezugabe konstant bis zur vollständigen Fällung des Zinks und steigt erst bei Überschuß an Fällungsreagens wieder an.

Versuche zur Bestimmung von *Cadmium* in ähnlicher Weise schlugen fehl. Trotzdem ist Kupfer in Gegenwart von Cadmium mit Chinaldinsäure amperometrisch bestimmbar, wenn bei —0,4 Volt und einem $p_H$ von 2,1 titriert wird.

---

[1] J. chem. Soc. (London) **1949**, 1793.

[2] J. T. Stock, J. chem. Soc. (London) **1944**, 427.

[3] $m = 1{,}511$ mg/sec, $t = 3{,}08$ sec, $m^{2/3} t^{1/6} = 1{,}588$ in 0,1 n KCl Lösung bei 25° C.

Eisen stört bis zu einem Gehalt von $10^{-3}$ molar Ferroion ebenfalls nicht, wenn bei $p_H$ 5, 60° C und 0,03% Gelatinezusatz direkt bei −1.2 Volt titriert wird. K. CRUSE.

Nach I. M. KOLTHOFF und A. LIBERTI[1] lassen sich etwa 1—3 mg *Kupfer(II) und Eisen(III) durch amperometrische Titration mit Cupferron* unter Verwendung eines Polarographen einzeln mit 1% Genauigkeit bestimmen. Die gleiche Genauigkeit erhält man bei der Bestimmung des Kupfers neben Eisen nach Zusatz von Kaliumbifluorid und bei der Bestimmung des Eisens neben Kupfer in salzsaurer Lösung bei $p_H$ 1. Die Bestimmung beider Metalle nebeneinander gelingt dagegen nicht hinreichend genau. Einige Titrationsbedingungen sind in der Tabelle zusammengefaßt.

| Bestimmung von | Konzentr. bereich (Molar) | Konzentr. Verhältn. $Fe^{'''}/Cu^{''}$ | Molarit. d. Cupferronlösung | Art des Puffers | Konzentr. des Puffers Mol/l | $p_H$ der Lösung |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kupfer | $5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ | — | 0,02 | Citrat, Tartrat, Phthalat, Acetat | 0,05 | 5—6 |
| Eisen | $\geqslant 10^{-3}$ | — | 0,03 | Citrat, Tartrat | 0,05 | 3—4 |
| Eisen in Gegenwart von Kupfer | $\geqslant 10^{-3}$ | $\geqslant 1$ | 0,03 | Salzsäure | 0,1 | 1 |
| Kuper in Gegenwart von Eisen | $\geqslant 10^{-3}$ | 0—25 | 0,02 | Citrat + Kaliumbifluorid | 0,05 +0,5 | 5 |

Die Cupferronlösungen halten sich, wenn sie mit Leitfähigkeitswasser angesetzt und im Dunklen aufbewahrt werden, mindestens 2 Wochen. Die Titrationslösung einschließlich der Pufferlösung hat ein Anfangsvolumen von 25 ml, ihr Gehalt an Gelatine beträgt 0,01%. Als Indikatorelektrode dient eine Quecksilbertropfelektrode, als äußere Bezugselektrode eine gesättigte Kalomelelektrode[2]. Die Titration wird bei einer Spannung von −0,5 V durchgeführt, bei der noch keine Reduktion des Cupferrons stattfindet. Der Sauerstoff wird durch Einleiten von Stickstoff entfernt, wodurch gleichzeitig die Koagulation des Niederschlages befördert wird. Bei der Eisenbestimmung muß die Titrationszelle vor Licht geschützt werden. Aluminium, Zink, Chrom, Mangan(IV) und Cadmium stören die Eisenanalyse selbst in 50fachem Überschuß nicht. H. MESECH.

*Über eine photometrische Methode zur Bestimmung von Kupfer in nickelhaltigen Stählen und in Gußeisen* berichten S. D. STEELE und L. RUSSEL[3]. Die Methode beruht auf der Messung der Lichtdurchlässigkeit des Kupfer-Diäthyldithiocarbamat-Komplexes in ammoniakalischer Lösung. Niederschlagsbildung wird durch Gummi arabicum verhindert. In wäßrigem Ammoniak unlösliche Metallhydroxyde werden mittels Citrats in Lösung gehalten. Nickel wird durch viel Ammoniak unschädlich gemacht.

*Lösungen*: 1. Phosphorschwefelsäure enthält 150 ml konzentrierte Schwefelsäure, 150 ml sirupöse Phosphorsäure, Rest Wasser auf 1 Liter. 2. Ammoniumcitratlösung enthält 500 g Citronensäure, 500 ml Ammoniak, Rest Wasser auf 1 Liter.

[1] Analyst. (Lond.) **74**, 635 (1949).

[2] I. M. KOLTHOFF und J.J. LINGANE, Polarography, Interscience Publishers, Inc., New York., 1941, S. 447 ff.

[3] Analyst (Lond.) **74**, 105 (1949).

Man löst von Legierungen bis zu 1% Kupfer 1 g, von Legierungen mit höherem Kupfergehalt proportional weniger in 20 ml Phosphorschwefelsäure und oxydiert nach vollständiger Auflösung mit 0,5 ml Salpetersäure (1,2). Nach Verjagen der Stickoxyde wird, wenn nötig, abfiltriert, dann gekühlt und auf 200 ml verdünnt (Stammlösung). 10 ml der Stammlösung pipettiert man in eine graduierte 100 ml-Flasche, fügt 10 ml Ammoniumcitratlösung, 20 ml Ammoniak- und 10 ml 2,5%ige Gummiarabicumlösung zu und verdünnt auf etwa 80 ml. Man schüttelt gut, gibt 10 ml 0,2%ige Natriumdiäthyldithiocarbamatlösung zu, verdünnt auf 100 ml, mischt gut und mißt innerhalb der nächsten 30 min die Absorption mit 2 cm-Küvette für 0,5—1% Kupfer, mit 4 cm-Küvette für 0—0,5% Kupfer. Weitere 10 ml der Stammlösung behandelt man wie eben beschrieben, nur fällt der Zusatz des Diäthyldithiocarbamats weg. Man mißt ebenfalls die Absorption. Aus der Differenz der Absorptionsmessungen erhält man mittels Eichkurven den Prozentgehalt. Bei einem Nickelgehalt von 4—10% sind die Test- und die Kompensationslösung mit 30 ml Ammoniak herzustellen.

Zur Eichung löst man 1 g spektrographisch reines Eisen wie beschrieben, mißt von der Lösung aliquote Teile zu 10 ml ab, fügt steigende Mengen (0—20 ml) der Standard-Kupferlösung mit 0,025 g Cu im Liter zu und behandelt wie zuvor weiter. Man fertigt 2 Eichkurven mit 20 und 30 ml Ammoniak an. Ein eventueller Cu-Gehalt des Standard-Eisens und der Reagenzien kann durch Blindproben ermittelt werden. Die Beleganalysen weichen um den Absolutbetrag 0,01—0,02% von den nach rein chemischen Methoden gefundenen Werten ab.

*Über die colorimetrische Bestimmung von Kupfer in Wasser* mit Hilfe von Dithiooxamid $C_2S_2(NH_2)_2$ berichten P. W. West und M. Compere[1]. Das zuerst von P. Rây und R. M. Rây[2] verwendete Reagens gibt mit konzentrierten Kupfersalzlösungen einen schwarzen Niederschlag, mit sehr verdünnten Kupferlösungen aber olivengrüne Färbungen, die durch Gummiarabicum stabilisiert werden können und in Gegenwart eines Malonsäure-Puffers genau zu reproduzieren sind.

Erforderliche Reagenzien. 1. Dithiooxamidlösung. 1 g Dithiooxamid fügt man zu 100 ml 95%igem Äthanol und erwärmt während 15 min im Dampfbad. 2. Malonsäure-Pufferlösung. Man löst 100 g Malonsäure in 250 ml Wasser, fügt 14 g Natriumhydroxyd zu und verdünnt auf 500 ml. Der $p_H$-Wert dieser Lösung ist zu kontrollieren, er soll $2{,}5 \pm 0{,}1$ betragen.

Man arbeitet wie folgt: Zu 50 ml der Wasserprobe fügt man 2 ml Malonsäure, 5 ml 1%ige Gummi arabicum-Lösung und 5 ml Dithiooxamid. Man vergleicht die Färbung mit der von Standardlösungen, oder man mißt die Farbintensität photometrisch bei 620 m$\mu$. Der visuelle Vergleich läßt eine Genauigkeit von 0,5‰ bei einem Meßbereich von 0 bis 5‰ zu. Die photometrische Bestimmung ist weit genauer. Bei einem Meßbereich von 0 bis 15‰ kann Kupfer auf 0,01‰ genau bestimmt werden.

Die die Wasserhärte bedingenden Stoffe stören nicht, ebenso nicht Eisen bis 2,5‰. Bis zu 10‰ Eisen kann man durch Verdopplung des Malonsäure-Puffers unschädlich machen. Sollen gefärbte Wasserproben untersucht werden, so ist gegen diese Wasserproben zu photometrieren. R. Lang.

Zur *Einzelbestimmung von Antimon, Mangan und Zink in Kupferlegierungen* teilt M. Jean[3] einige Methoden mit, von denen die für Antimon vorgeschlagene bisher nur zu dessen colorimetrischer Bestimmung

[1] Analytic. Chemistry **21**, 628 (1949).
[2] Quart. J. Indian Chem. Soc. **3**, 118 (1926).
[3] Chim. anal. **31**, 271 (1949).

in Mineralien benutzt[1] und vom Verfasser wesentlich verbessert wurde. Sie beruht auf der von V. I. KUZNETZOV[2] beobachteten Bildung einer blauen Verbindung von Antimon(V) mit Methylviolett; die Verbindung, deren Konstitution nicht bekannt ist, ist nach Beobachtungen des Verfassers in Benzol, Toluol und Xylol löslich.

*Antimonbestimmung:* 1 g der Metallspäne wird in der Kälte mit 45 ml konzentrierter Salzsäure (D 1,18) behandelt, mit 2 ml Weinsäurelösung (300 g/l) sowie einigen Tropfen Chlorwasser oder Wasserstoffperoxyd versetzt und dann vorsichtig erwärmt. Die Lösung muß dunkel, fast schwarz gefärbt sein; andernfalls setzt man noch einige Tropfen Oxydationsmittel zu. Bei zu schnellem Lösungsvorgang infolge zu starken Erhitzens bleibt die Lösung hell, und man muß eine neue Probe ansetzen. Die fertige Lösung bringt man mit konzentrierter Salzsäure in einem 50 ml-Meßkolben auf Volumen und versetzt 25 ml davon in einem 250 ml-Meßkolben mit 20 ml Wasser und zur Oxydation des Antimons mit 10 ml Natriumnitritlösung (100 g/l), schüttelt um, läßt 5 min stehen und ergänzt die dunkelgrüne Lösung (sie soll nicht hell sein) mit Wasser auf 250 ml. 25 ml dieser verdünnten Lösung versetzt man in einem 100 ml-Dekantiergefäß mit 1 ml Natriumnitritlösung, schüttelt um und läßt 2—3 min stehen. Dann gibt man 2 ml gesättigte Harnstofflösung, 22 ml Wasser, 5 Tropfen 0,2%ige wäßrige Methylviolettlösung und 40 ml Benzol zu. Nach jedem Reagenszusatz muß kräftig geschüttelt werden. Nach Trennung der Phasen bringt man die Benzollösung in einen 50 ml Meßkolben, wäscht die wäßrige Phase mit Benzol nach und füllt mit Benzol zur Marke auf. Man mißt die Absorption im monochromatischen Licht von 600 m$\mu$. Zur Eichung werden aus je 1 g antimonfreiem Kupfer und Antimon(III)-chloridstammlösung mit 0,1 g/l Antimon in derselben Weise entsprechende Standardproben bereitet. Das BEERsche Gesetz gilt für Antimonmengen bis zu 0,12 mg in 50 ml Meßlösung. Die durch Zinn(II), Wolfram, Gold, Quecksilber und Thallium(III) möglichen Störungen sind im Analysengang berücksichtigt.

*Mangan* bestimmt der Verfasser volumetrisch als Permanganat mit Eisen(II)-sulfat und Diphenylamin oder mit arseniger Säure. Das *Zink* kann nur nach einer der üblichen Abtrennungen bestimmt werden. Als Bestimmungsmethoden werden die potentiometrische bzw. volumetrische Titration mit Kaliumeisen(II)-cyanid, die Fällung mit Chinaldinsäure oder Oxin sowie die elektrolytische Abscheidung in citronensäurehaltiger neutraler oder eben saurer Lösung behandelt. A. EICHLER.

*Für die gravimetrische Mikro- und Makrobestimmung von Silber und Kupfer* mit $\alpha$-Nitroso-$\beta$-Naphthol wurden von P. E. WENGER, D. MONNIER und Z. BESSO[3] die optimalen Bedingungen festgelegt.

Silberlösungen bringt man mit Borax-Borsäure-Pufferlösungen auf $p_H$ 8,5, fügt bei 20° für jedes mg Silber 0,321 ml des 1%igen alkoholischen $\alpha$-Nitroso-$\beta$-Naphthol-Reagenses zu, läßt den Niederschlag 30 min lang absitzen, filtriert durch einen GOOCH-Asbesttiegel, wäscht mit 30%igem Alkohol, trocknet bei 110° und wägt. Für Mikrozwecke nimmt man auf 2—3 ml (= 5—7 mg Silber) einen 10%igen Überschuß des Reagenses. Kupferlösungen werden mit Essigsäure-Acetat-Pufferlösung auf pH 5,6 eingestellt. Man benutzt eine 0,5%ige alkoholische Lösung des Reagenses, von dem auf 1 mg Kupfer 1,1 ml Reagens benötigt werden, und verfährt wie bei Silber. Die Resultate sind auf einige Zehntel Prozente genau. H. ZELLNER.

[1] TOPOV, M. A. Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **14**, 178 (1948); Chem. Abstr. **42**, 8699 (1948).

[2] J. chim. Anal. (Russ.) **2**, 179 (1947); Analyst **73**, 354 (1948).

[3] Analytica Chimica Acta **3**, 660 (1949); vgl. M. ILINSKY, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2592 (1884).

*Zum Nachweis und zur colorometrischen Bestimmung geringster Silbermengen* macht A. Woldan[1] von der von Barbieri[2] beschriebenen Bildung des orange gefärbten Tetrapyridino-Silber(II)-persulfats $[Ag(C_5H_5N)_4]S_2O_8$ Gebrauch.

Versetzt man 1 ml Silbernitratlösung mit 3 Tropfen Pyridin und 1 ml gesättigter Ammoniumpersulfatlösung, so kann nach 30 min noch 1 $\gamma$ Silber festgestellt werden. Zum Vergleich ist eine Blindlösung aus 1 ml dest. Wasser, 3 Tropfen Pyridin und 1 Tropfen Ammoniumpersulfatlösung herzustellen. Mit Kaliumpersulfatlösung ist die Reaktion weniger empfindlich. Mit der von G. Skalos[3] angegebenen „Eintropfenreaktion" können noch Spuren von 0,05 $\gamma$ Silber nachgewiesen werden.

Außer Silber gibt nur Eisen mit den Reagenzien Gelbfärbung, doch kann es durch Zusatz von Kaliumhydrogenfluorid maskiert werden. Zinn bildet einen weißen Niederschlag.

Bei der *quantitativen* Bestimmung des Silbers ist Kaliumpersulfat wegen seiner geringeren Zersetzlichkeit dem Ammoniumpersulfat vorzuziehen. Die aufgestellte Eichkurve zeigt nur bei Konzentrationen von 1,8—18 $\gamma$/ml Silber einen regelmäßigen, allerdings gekrümmten Verlauf.

In je einen 100 ml-Meßkolben werden der Reihe nach eingefüllt: 47 ml dest. Wasser, 0,03—0,3 ml Silbernitratlösung mit 6 ml Silber/ml, 2 ml gesättigte Natronlauge, 1 ml Pyridin und, bis zur Marke, etwa 50 ml gesättigte Kaliumpersulfatlösung. Eine Blindprobe ohne Silbernitrat ist gleichzeitig anzusetzen. Da die Extinctionswerte bei 20 ° erst nach 30 Std konstant werden, kann frühestens einen Tag nach Ansetzen der Lösung colorimetriert werden. Eisen ist vor der Silberbestimmung zu entfernen.

*Sehr geringe Mengen Silberchlorid* kann man nach L. Bebtiaux[4] durch Abrauchen mit Perchlorsäure in das leicht lösliche Perchlorat überführen und in der Lösung nach Zugabe von Salzsäure nephelometrisch bestimmen.

Man löst den im Laufe der Analyse erhaltenen Silberchloridniederschlag in heißem 10%igem Ammoniak, dampft die Lösung zur Trockne, setzt etwa 10 ml 10%iger Perchlorsäure zu, dampft wieder zur Trockne und raucht den größten Teil des Perchlorsäureüberschusses ab (nicht über 250° erhitzen!). Die mit möglichst wenig Wasser aufgenommene Lösung wird mit 1 Tropfen 4%iger Salzsäure versetzt und nephelometrisch mit einer 0,1 g Silber als Perchlorat im Liter enthaltenden Standardlösung verglichen. Man erhält diese Lösung durch Lösen von 0,1 g Silber in Salpetersäure, Eindampfen, Abrauchen mit Perchlorsäure wie oben angegeben und Verdünnen auf 1 l.

Eine *Mikromethode zur Abtrennung und Bestimmung von Gold* in Mengen von etwa 1 mg teilt G. Milazzo[5] mit. Bei dieser wird das nach dem unten beschriebenen Verfahren abgetrennte Gold als Gold(III)-chlorwasserstoffsäure $H[AuCl_4]$ nach W. B. Pollard[6] bei einem $p_H$-Wert von 2,5—3 mit Hydrochinon gegen o-Dianisidin als Redoxindikator titriert ($2\,Au\,Cl_4' + 3\,C_6H_6O_2 = 2\,Au + 3\,C_6H_4O_2 + 6\,H^+ + 8\,Cl'$). Die

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 192 (1949).
[2] Gazz. chim. ital. **7**, 42 (1912); Ber. deutsch. chem. Ges. **60**, 2424 (1927).
[3] Mikrochemie **32**, 233 (1944).
[4] Chim. analyt. **31**, 32 (1949).
[5] Analytica Chimica Acta **3**, 126 (1949).
[6] Analyst **62**, 597 (1937); vgl. diese Z. **120**, 264 (1940).

Methode ist mit einem systematischen Minusfehler von durchschnittlich 5% behaftet, wenn man Kupfer(II)-sulfid als „Sammler" beim Fällen des Goldsulfids verwendet, was auf die Löslichkeit von Spuren Gold in der zum Lösen der abgerösteten Kupferverbindung verwendeten Säure zurückgeführt wird. Bleisulfid ist als Sammler noch weniger geeignet.

Von den Platinmetallen stört Iridium, dessen $IrCl_6'''$-Ion durch Hydrochinon vor o-Dianisidin reduziert wird. Platin und Rhodium stören nur durch die Eigenfarbe ihrer Chloride etwas; die anderen Metalle der Platingruppe stören nach wiederholtem Abdampfen mit Salzsäure nicht, sofern sie nicht in wesentlich höherer Konzentration als das Gold vorliegen.

*Arbeitsvorschrift:* Die etwa 1—2 mg Gold enthaltende Probe wird in Lösung gebracht und mit etwa 100 mg Kupfer als Kupfer(II)salz versetzt. Nach Zugabe einiger ml konz. Salzsäure und einiger ml konz. Natriumchloridlösung verdünnt man auf 50—100 ml, fällt siedend heiß mit Schwefelwasserstoff, filtriert den Niederschlag ab, wäscht aus und verascht samt dem Filter in einem Porzellantiegel. Nach vollständigem Abrösten, bei dem das Goldsulfid in Metall übergeht, behandelt man den Rückstand auf dem Wasserbad mit möglichst wenig 1—2 n Schwefelsäure, so daß das Kupferoxyd eben noch vollständig gelöst wird. Man filtriert sofort, wäscht sorgfältig aus, verascht das Filterchen mit dem Gold in dem schon verwendeten Porzellantiegel, behandelt den Rückstand mit einigen Tropfen Königswasser und erhitzt die Lösung zur Vertreibung von $Cl_2$, NOCl und $HNO_3$, verdampft aber nicht zur Trockene. Nach Zusatz von 0,5 ml konz. Salzsäure dampft man auf ein Volumen von wenigen Tropfen ein, spült in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben, verdünnt auf 40—50 ml, setzt 5%ige Kaliumhydrogenfluoridlösung ($KHF_2$) zu, bis die Lösung einen $p_H$-Wert von 2,5—3 hat (Kontrolle durch Tüpfeln auf Kongorot- und Tropaeolin 00-Papier), sowie 1 ml o-Dianisidinlösung (0,5 g mit 2 ml konz. Salzsäure in 500 ml Wasser) und titriert mit einer Hydrochinonlösung, welche im Liter 0,4184 g der Verbindung enthält. 1 ml dieser Lösung entspricht genau 0,5 mg Gold. A. Eichler.

**Zur colorimetrischen Bestimmung von Beryllium in Magnesiumlegierungen** verwenden C. H. Wood und H. Isherwood[1] die Reaktion mit Solochrom-Cyanin R. 200 (Eriochromcyanin R). Der Farbstoff diente bisher zur Bestimmung von Aluminium[2]. Er reagiert aber auch mit anderen Metallen unter Bildung von Farblacken. Die Bestimmung des Berylliums erfolgt bei $p_H$ 5,8. Al, Fe(II), Fe(III), Th, Ti, Zr stören und werden vor der Berylliumbestimmung durch Fällung mit Tannin bei $p_H$ 4,8 entfernt. Dabei bleibt ein Rest von Aluminium in Lösung, der erst ausfällt, wenn der $p_H$-Wert auf 5,8 erhöht wird. Zink, Mangan, die seltenen Erden, die Erdalkalien und Magnesium beeinträchtigen die Berylliumbestimmung nicht.

Die Farblacke zeigen meist eine starke Absorption zwischen 490 und 560 mμ. Der Farbstoff selbst absorbiert in verdünnter Lösung nur sehr schwach, in höheren Konzentrationen besteht aber beträchtliche Absorption bei etwa 540 mμ. Man darf das Reagens daher nur in

[1] Metallurgia, Manchr. **39**, 321 (1949).

[2] Alten, F., H. Weiland, u. E. Knippenberg: Diese Z. **96**, 91 (1934). — Millner, T.: Diese Z. **113**, 83, 102 (1938). — Richter, F.: Diese Z. **126**, 426 (1943); **127**, 113 (1944). — Werner, O.: Vgl. diese Z. **128**, 334 (1948).

geringem Überschuß anwenden. 3 ml 0,05%ige Lösung von Solochrom-Cyanin genügen für 0,03 mg Be. Für 0,08 mg Be werden 10 ml Farbstofflösung angewendet.

Ausführung. *1. Methode*: Man löst ungefähr 0,2 g Probe unter Verwendung von genau 100 ml n Schwefelsäure je 1 g Einwaage, versetzt die Lösung mit 5 ml 1%iger Tanninlösung und 5 ml 20%iger Natriumacetatlösung und verdünnt auf 90—95 ml. Die Lösung soll nun den $p_H$-Wert 4,8 haben. Man erhitzt auf 80°, digeriert 15 min lang am Rande der Heizplatte, bis der Niederschlag koaguliert ist, kühlt, füllt auf 100 ml auf, filtriert und überführt 50 ml des Filtrates in einen 100 ml-Kolben, der 13 ml Natriumacetatlösung enthält. Nach Zusatz von 10 ml 0,05%iger Solochromcyaninlösung füllt man mit Wasser zur Marke auf, läßt 15 min stehen und photometriert dann die Lösung, die $p_H$ 5,8 haben soll, in einer 1 cm-Küvette. Eine Blindprobe ist mit reinstem Magnesium anzustellen.

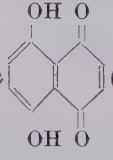
*2. Methode*: Dieses Verfahren ist für Berylliumgehalte unter 0,01% bestimmt. Man muß größere Einwaagen anwenden, und das erfordert wegen der hohen Salzkonzentrationen, die die Berylliumbestimmung beeinträchtigen, besondere Trennungsmaßnahmen.

Man löst 2 g Probe oder mehr nach Zugabe von 20 ml Wasser in 10 ml konzentrierter Salzsäure je Gramm Einwaage. Dann gibt man 2 g $NH_4Cl$ zu und Ammoniak bis zur Blaufärbung von Lackmus, erwärmt auf 60—70° und versetzt mit 10 ml 1%iger Tanninlösung und 1 ml einer Standard-Eisenlösung, die 0,5 g Fe im Liter enthält. Man hält noch 30 min lang auf 60° C, filtriert, wäscht mit 1%iger $NH_4NO_3$-Lösung, die gerade ammoniakalisch gemacht wurde, trocknet den Niederschlag und glüht bei 700—800° C. Der Glührückstand wird mit 0,5 g Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze mit angesäuertem Wasser extrahiert. Dann fügt man 2,0 g krystallisiertes Magnesiumsulfat zu (welches 0,2 g Mg äquivalent ist), hierauf 5 ml Tanninlösung und 5,0 ml Natriumacetatlösung oder so viel, um $p_H$ 4,8 zu erreichen. Nach dem Verdünnen auf 90—95 ml erhitzt man auf 80°, beläßt 15 min auf dieser Temperatur, füllt im Meßkolben auf 100 ml auf und verfährt weiter wie bei der 1. Methode.

In Gegenwart großer Mengen Aluminium fällt man aus der salzsauren Lösung Al, Be usw. mit Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium, schmilzt den abfiltrierten und geglühten Niederschlag mit Natriumcarbonat, extrahiert die Schmelze mit heißem Wasser, wäscht den ungelöst gebliebenen Rückstand, der das gesamte Beryllium enthält, mit heißem Wasser gut aus, glüht, schmilzt mit $KHSO_4$ und verfährt weiter wie oben angegeben.

In Gegenwart großer Mengen Zirkon fällt man die Hydroxyde mit Ammoniak, wiederholt die Fällung, löst die Hydroxyde dann in 50%iger Schwefelsäure und fällt mit 6%iger Lösung von Kupferron. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird filtriert, der Niederschlag wird beseitigt, das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert. Hierauf führt man die Trennung mit Tanninlösung wie bei der 2. Methode angegeben durch und verfährt weiter wie dort.

Nach A. L. Underwood und W. F. Neumann[1] eignet sich die Reaktion mit *Alkannin* (Extrakt von Alkanna tinctoria) oder dem verwandten




*Naphthazarin* (Herstellung vgl. I. Y. Toribara u. A. L. Under-

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1348 (1949).

WOOD[1]) *zur colorimetrischen Berylliumbestimmung.* Die rote Farbe des Reagenses geht in Anwesenheit von Beryllium in Blau über. Man arbeitet bei etwa $p_H$ 6.5, weil die Farbe hier am beständigsten ist. Geringe Abweichungen vom $p_H$-Wert sind aber ohne Einfluß. Die Farbmessung erfolgt bei 600 m$\mu$, weil der rote Farbstoff bei dieser Wellenlänge fast gar nicht absorbiert. Die Farbe bleibt wenigstens 60 min unverändert und ist gegen Temperaturänderungen bis 80° unempfindlich.

Pufferlösung: 0.5 molare Lösung von Borsäure in 10%iger Mannitlösung wird mit Natronlauge auf $p_H$ 5 gebracht und mit etwas Thynol zum Schutz gegen Mikroorganismen versetzt. Beim Verdünnen unter den Bedingungen der Be-Bestimmung ändert sich der $p_H$-Wert in $p_H$ 6,5.

Arbeitsvorschrift: Man versetzt 9,5 ml Probelösung, die 1—30 $\mu$g Be enthält, mit 5 ml Pufferlösung, 0,5 ml 0,5%iger Gummiarabicum-Lösung (um das Ausflocken des Farblackes zu verhindern) und 5 ml Naphthazarinlösung (0,4 mg Naphthazarin in 1 ml 1,4-Dioxan gelöst), ergänzt das Gemisch mit Wasser auf 20 ml und photometriert bei 660 m$\mu$.

Man kann noch 0.1 $\mu$gBe erfassen. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt im Bereich von 1—10 $\mu$gBe im Mittel 3,4%, im Bereich von 10—20$\mu$gBe etwa 1,8%. Da viele Fremdstoffe stören, ist das Verfahren nur für reine Berylliumlösungen geeignet. Bei der Untersuchung von Mineralien, Legierungen usw. muß Beryllium zunächst isoliert werden. $Ca^{\cdot\cdot}$ stört nicht.

Nach L. T. FAIRHALL[2] sollen Berylliumsalze mit *Chinizarin-2-sulfosäure* (1,4-Dioxyanthrachinon-2-sulfosäure) in Ammoniumacetatlösung ($p_H$ 7) Rotfärbung geben, die als Grundlage einer colorimetrischen Bestimmungsmethode für Beryllium empfohlen wird. Nach M. W. CUCCI, W. F. NEUMAN und B. J. MULRYAN[3] ist die Reaktion aber in Ammoniumacetatlösung unsicher, dagegen eignet sich Histidin-monochlorid als Puffer.

Man bringt die Probelösung auf $p_H$6, versetzt 1—15 ml derselben mit 2 ml Histidin-monochloridlösung und 1 ml 0,16%iger wäßriger Lösung von Chinizarin-2-sulfosäure, verdünnt mit Wasser auf 20 ml, taucht das Rohr 10 min lang in kochendes Wasser und mißt dann die Farbe bei 575 m$\mu$. Die Resultate sind bei Anwesenheit von 1—20$\mu$gBe auf etwa 5% genau. Das Verfahren eignet sich nur für reine Berylliumlösungen und auch nur dann, wenn die Versuchsbedingungen genau eingehalten werden. A. KURTENACKER.

**Zirkonium.** Nach CH. A. KUMINS[4] wird Zirkon aus salzsaurer Lösung durch *Mandelsäure* quantitativ gefällt. Es kann auf diese Art von Ti, Fe, V, Al, Cr, Th, Ce, Sn, Ba, Ca, Cu, Bi, Sb und Cd quantitativ getrennt werden. Der Zirkonniederschlag hat die Zusammensetzung $Zr\left[O-\underset{H}{\overset{O}{C}}-\overset{OH}{C}-C_6H_5\right]_4$. Es handelt sich aber nicht um ein einfaches Salz, sondern um eine innerkomplexe Verbindung, die z. B. durch Ammoniak nur unvollständig zersetzt wird.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1352 (1949).
[2] Natl. Inst. Health, U. S. Public Health Service, Bull. **181**, 10 (1943).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 1358 (1949).
[4] Analytic. Chemistry **19**, 376 (1947).

0,05—0,3 g gelöstes ZrO werden mit 20 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Dazu gibt man 50 ml 16%ige Mandelsäurelösung und verdünnt auf 100 ml. Man erwärmt allmählich auf 85° und hält 20 min auf dieser Temperatur. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit heißer Waschflüssigkeit gewaschen, die 2% Salzsäure und 5% Mandelsäure enthält. Dann glüht man und wägt als $ZrO_2$. Die Resultate sind genau. Die Lösung darf nicht mehr als 5% freie Schwefelsäure enthalten, größere Mengen werden zunächst mit Natronlauge neutralisiert. Die oben angegebenen Metalle stören nicht, auch wenn sie in 6—15fachem Überschuß vorliegen. Bei Th, Sb, Sn und Bi können beim Erwärmen basische Salze ausfallen, die man zweckmäßig vor der Zirkonbestimmung abfiltriert.

Zirkonmineralien werden mit Borax aufgeschlossen. Die Lösung des Aufschlusses wird wie angegeben weiterbehandelt. Die Resultate stimmen mit den nach der Cupferronmethode erhaltenen überein. A. Kurtenacker.

Die Mandelsäuremethode von C. A. Kumins läßt sich nach Untersuchungen von R. B. Hahn[1] auf die Bestimmung kleiner Mengen von Zirkon in Zirkonylchloridlösungen anwenden. Der Fehler beträgt in einem Bereich von 0,015—0,0008 g $\pm$ 0,1 mg. Eine Beimischung von 0,1 g Aluminium, 0,1 g Eisen und 0,025 g Titan stört nicht. Von sonstigen Ionen verursachen bei größerem Überschuß besonders Kobalt- und Manganosalze geringfügige Erhöhungen der Zirkonwerte bis zu 0,6 mg. Vor der Phosphatmethode besitzt das Mandelsäureverfahren den Vorzug größerer Schnelligkeit und bei Gegenwart von Eisen, Aluminium und Titan auch den größerer Empfindlichkeit. Hafnium wird ebenso wie durch andere Fällungsmittel mitgefällt.

Nach Versuchen von R. E. Oesper und J. J. Klingenberg[2] kann man an Stelle von Mandelsäure Derivate der Glykolsäure oder der Mandelsäure mit Vorteil verwenden. Die Zirkonsalze von p-Brom- und p-Chlormandelsäure besitzen im Vergleich zur Zirkonverbindung der Mandelsäure in gefälltem Zustande das drei- bis vierfache Volumen und eine geringere Löslichkeit. Ihre Niederschläge lassen sich mit Wasser auswaschen und können deshalb nach Trocknung bei 130° durch direkte Wägung bestimmt werden. Andere Elemente sowie Schwefelsäure bis zu 5 Gewichtsprozenten stören nicht. Die Genauigkeit scheint geringer als bei der Verwendung von Mandelsäure zu sein. Die Fehler sind aber kleiner als $\pm$ 1%.

5 ml einer *Zirkonylchlorid*-Lösung (entsprechend 0,1 g Zirkonoxyd) werden mit 15 ml konzentrierter Salzsäure und 30 ml Wasser verdünnt. 50 ml 0,1 mol Reagenslösung läßt man langsam zu der auf 85° erhitzten Lösung zulaufen, digeriert den Niederschlag 15—20 min bei dieser Temperatur, filtriert und verfährt, wie schon oben erwähnt. — Analyse einer *Eisen-Zirkon-Aluminium-Legierung:* 0,15 g der gepulverten Legierung werden mit einer Mischung von 5 ml Wasser, 2 ml konzentrierter Schwefelsäure und 3 Tropfen Fluorwasserstoff behandelt. Gegen Ende der Reaktion wird 1 ml Salpetersäure zugesetzt. Die Lösung wird zur Trockne verdampft. Den Rückstand löst man in 50 ml Wasser und 1 ml konzentrierter Salzsäure und fällt mit 50 ml Reagenslösung, wie oben angegeben. — Die Anwendung des Verfahrens auf die Analyse von *Zirkonsilicaten* gemäß der von Kumins empfohlenen Vorschrift ergab Störungen durch Kieselsäure, die durch alkalische

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1579 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1509 (1949).

Behandlung abgetrennt werden mußte. Die direkte Auswägung des Niederschlages ist in den beiden letzten Fällen nicht möglich. Er muß verbrannt und geglüht werden. H. Mesech.

*Zur Untersuchung von Zirkonmineralien und Zirkonium enthaltenden feuerfesten Materialien* haben H. Holness und R. W. Kear[1] die besonders von W. R. Schoeller[2] untersuchte Tannintrennungsmethode modifiziert. Die Probe wird dabei mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und die Schmelze mit Schwefelsäure in Lösung gebracht. Nach Abscheidung der Kieselsäure wird durch eine doppelte Ammoniakfällung schwefelsäurefrei gemacht, wonach in der salzsauren Lösung des Hydroxydniederschlags die Tanninfällung erfolgt. Durch Tannin werden unter den Versuchsbedingungen außer Zirkonium nur Germanium[3], Zinn[4] und Titan gefällt. Die ersten beiden sind aber normalerweise in zirkonhaltigen Material nicht zugegen, nur *Titan* wird im geglühten Niederschlag bestimmt. Voraussetzung für das Gelingen des alkalischen Aufschlusses ist, daß das Analysenmaterial in sehr fein verteiltem Zustand vorliegt. Die Verfasser warnen außerdem vor dem Einschleppen von Kieselsäure durch den Angriff von Ammoniak auf die Wandungen der Glasgefäße.

*Arbeitsvorschrift*: 0,2—0,3 g Probe werden in einem Platintiegel mit 3—5 g Natriumcarbonat allmählich zum Schmelzen erhitzt, worauf man noch 1 Std im Schmelzfluß läßt. Die erkaltete Schmelze wird in einem bedeckten 400 ml-Becherglas mit einer Mischung von 20 ml konzentrierter Schwefelsäure und 100 ml Wasser in Lösung gebracht, zur Verjagung der Kohlensäure gekocht, im offenen Becherglas bis zum Abrauchen von Schwefelsäure eingedampft und nach Bedecken des Becherglases 20—30 min bis zur Auflösung des Zirkonhydroxydes weiter erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser auf etwa 100 ml, erhitzt zum Sieden und bestimmt die abgeschiedene Kieselsäure in der üblichen Weise. Aus der salzsauren Lösung der Bisulfatschmelze ihres Fluorierungsrückstandes fällt man mit Schwefelwasserstoff in Lösung gegangenes Platin, filtriert, verjagt den Schwefelwasserstoff, oxydiert mit etwas Salpetersäure und vereinigt mit dem Hauptfiltrat. Dieses macht man nach Zusatz von 5 g Ammoniumchlorid mit filtriertem konzentriertem Ammoniak gegen Methylorange eben alkalisch, filtriert den entstandenen Niederschlag unter Zusatz von etwas Filterschleim und wäscht mit 2%iger, kalter Ammoniumchloridlösung aus. Filtrat und Waschwasser werden verworfen. Die Ammoniakfällung wird nach Lösen des Niederschlags in 50 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure wiederholt; diese zweite Fällung wird sulfatfrei gewaschen. Man löst in 50 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure, erhitzt die erhaltene Lösung zum Sieden, verdünnt auf 200 ml, setzt 5 g Ammoniumchlorid zu und erhitzt wieder zum Sieden. Nun fügt man die filtrierte, siedend heiße Lösung von 1 g Tannin in 20 ml Wasser zu und stumpft die schwach siedende Lösung mit filtrierter 2 n Ammoniaklösung unter dauerndem Umrühren ab, bis sie gegen Methylorange nur noch ganz schwach sauer reagiert. Man läßt absitzen, gibt ein wenig Filterschleim zu und filtriert. Den mit heißer, 2%iger Ammoniumchloridlösung ausgewaschenen Niederschlag verascht, glüht und wägt man; er enthält das gesamte Zirkonium und einen Teil des Titans. Aus Filtrat und Waschwässern wird

[1] Analyst **74**, 505 (1949).

[2] Schoeller, W. R.: Analyst **69**, 259 (1944). — Schoeller, W. R., u. H. Holness: Analyst **70**, 319 (1945).

[3] Holness, H.: Analytica Chimica Acta **2**, 254 (1948).

[4] Holness, H., u. W. R. Schoeller: Analyst **71**, 70 (1946).

durch nochmalige Fällung mit 1 g Tannin und 2 n Ammoniak der Rest des Titans abgeschieden. Der Niederschlag wird wie die erste Tanninfällung ausgewaschen, verascht und geglüht. Gibt man bei der ersten Tanninfällung so viel Ammoniak zu, daß die auftretende dunkle Färbung des Eisen-Tanninkomplexes bestehen bleibt, so kann schon in dieser Fällung das gesamte Titan enthalten sein; dies soll vermieden werden. Das Filtrat der zweiten Tanninfällung wird zum Sieden erhitzt und mit 20 ml filtrierter 2 n Ammoniaklösung versetzt. Der das Eisen und Aluminium enthaltende Niederschlag wird absitzen gelassen, filtriert und mit heißer, 2%iger Ammoniumchloridlösung ausgewaschen. In dem veraschten, geglühten und gewogenen Niederschlag bestimmt man das Eisen nach bekannter Methode. Die gewogenen Niederschläge der Tanninfällungen 1 und 2 werden vereinigt und mit Kaliumhydrogensulfat geschmolzen. In der schwefelsauren Lösung der Schmelze bestimmt man das Titan colorimetrisch oder durch Tanninfällung aus oxalsaurer Lösung. Die Differenz mit der Gesamtmenge der beiden Niederschläge ergibt den Gehalt an Zirkonium(IV)-oxyd. A. Eichler.

## III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

### 2. Qualitative und quantitative Analyse.

**Ein verbessertes, mit Wägung verbundenes Mikroazotometer,** bei dem das entwickelte Stickstoffvolumen eine entsprechende Menge Quecksilber verdrängt, die gewogen wird, beschreiben C. W. Koch, T. R. Simonson und V. H. Tashinian[1]. Zu diesem Zwecke führt vom oberen Glashahn *E* des Azotometers (Abb. 1) mittels Schliffansatz eine waagerechte Verbindungsröhre zu einer Kurzbürette, die etwa 3 ml Quecksilber enthält; sie ist durch die Hähne *B* und *C* verschließbar und wird durch den seitlichen, ebenfalls absperrbaren Ansatz *D* mit Quecksilber gefüllt. Vor der Verbrennung läßt man 50%ige Kalilauge bis zur Ringmarke *A* dicht unter dem oberen Glashahn des Azotometers ansteigen und markiert die dazu nötige Hebung der Birne, die mit einer Zahnleiste hochgeschoben wird. Nach beendigter Verbrennung treibt man den in üblicher Weise im Azotometer angesammelten Stickstoff in den Quecksilberansatz über, dessen Hähne bis auf den Ablaßhahn geschlossen sind; durch dessen fein ausgezogene Spitze fließt die äquivalente Menge Quecksilber in ein tariertes Gefäß. Die Birne wird dabei auf die vorher markierte Höhe eingestellt. Das Queck-

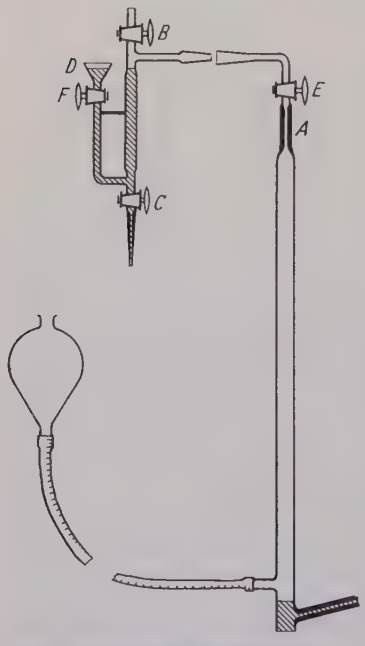



Abb. 1. Mikroazotometer nach Koch, Simonson und Tashinian.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1133 (1949).

silber wird sodann gewogen und auf Stickstoff umgerechnet; ein Nomogramm erleichtert die schnelle Auswertung von Temperatur und Barometerstand. H. Zellner.

**Die Bestimmung der Carbonylgruppe nach der Hydroxylamin-Methode** behandeln J. Wanka, M. Jureček und F. Holánek[1]. Sie prüften eine große Reihe entsprechender Verbindungen, sowohl in wäßriger, als auch in alkoholischer Lösung, sofern die Substanzen nur alkohollöslich waren, unter Benutzung der Reaktion der CO-Gruppe mit Hydroxylamin-hydrochlorid und durch alkalimetrische Titration der freien Salzsäure oder — modifiziert — mit freiem Hydroxylamin und Rücktitration des Basenüberschusses. Der Äquivalenzpunkt wurde potentiometrisch mittels einer Antimon- in wäßriger, oder Tellur-Elektrode in alkoholischer Lösung ermittelt. Fallen die Oxime in wäßriger Lösung aus, so arbeitet man in alkoholischer. Acetophenon kann in beiden Lösungen ermittelt werden. Cyclohexanon, Mukochlorsäure und reduzierende Zucker geben nur mit freiem Hydroxylamin in wäßriger Lösung theoretische Werte. In diesen lassen sich auch die Ketosäuren bestimmen und in alkoholischer nur insoweit, als die Carboxylgruppen nicht stören. Benzophenon läßt sich überhaupt nicht quantitativ erfassen.

*Ausführung: 1. Bestimmung in wäßriger Lösung.* — Man benötigt ein Potentiometer mit Nullinstrument von $10^{-5}$ Amp. Empfindlichkeit, eine Sb- und eine gesättigte Kalomelelektrode sowie ein Reaktionsgefäß mit Rührer. 0,2—0,3 g Einwaage (bei kleinen Molekülen 0,1 g) werden in einem 250 ml-Kolben in 5 ml Methanol gelöst und mit 25 ml 0,5 n Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung versetzt. Flüchtige Substanzen wägt man im zugeschmolzenen Glas ein, das im Reaktionsgefäß im Methanol oder in der Meßflüssigkeit zerbrochen wird. Man läßt 30—45min unter häufigem Rühren stehen und verdünnt, nach Übertragung der Flüssigkeit in das Titrationsgefäß, mit 200 ml Wasser. Dann titriert man mit 0,1 n carbonatfreier Natronlauge bis zum $p_H$-Sprung. In der Nähe des Äquivalenzpunktes fügt man die Lauge nur zu je 0,2 ml zu. Das Potential wird stets nach 1 min langem Rühren gemessen. Wird die Potentialeinstellung nicht stabil, so ist die Sb-Elektrode in der Lösung an der Oberfläche mit einem auf einen Glasstab gezogenen Schlauchstück zu reinigen. Bei Verwendung freien Hydroxylamins gibt man zur methanolischen Lösung der Einwaage 25 ml der 0,5 n $NH_2OH$, HCl-Lösung und 10 ml 0,5 n NaOH-Lösung und kocht unter dem Rückfluß auf dem Wasserbade 1—3 Std. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches wird mit 0,1 n Säure zurücktitriert.

*2. Bestimmung in alkoholischer Lösung.* — Man benötigt eine Te- und eine Pt-Elektrode, Meßgerät wie unter 1, dann eine 0,5 n alkoholische $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung (man löst 35 g dieser Verbindung in möglichst wenig Wasser und verdünnt mit Alkohol auf 1000 ml), eine 0,1 n alkoholische Salzsäure, die gegen Natriumcarbonat gestellt wird, sowie eine alkoholische 0,1 n NaOH-Lösung ($CO_2$-frei), die gegen die Säure gestellt wird, ferner eine gesättigte alkoholische $CaCl_2$-Lösung. Die Einwaage wird in 5 ml Alkohol gelöst und mit 25 ml 0,1 n alkoholischer Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung versetzt. Man läßt unter häufigem Rühren 30—60 min stehen, überträgt in das Titrationsgefäß und verdünnt mit 95% igem Alkohol auf etwa 50 ml. Nach Zugabe von 3 ml der gesättigten $CaCl_2$-Lösung wird mit der 0,1 n alkoholischen Lauge elektrometrisch titriert. Man rührt dabei kräftig bis zur Stabilisierung des Potentials, was etwa 5—10 min beansprucht. H. Freytag.

[1] Coll. czeskoslov. chem. Commun. **14**, 162 (1949).

**Eine Mikromethode zur Bestimmung der Jod- und Bromzahl** teilen W. M. PHILIPPS und W. C. WAKE[1] mit. Die Bestimmung wird unter Verwendung eines besonderen Jodkolbens und bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßnahmen mit wenigen Milligrammen Substanz durchgeführt. Das Verfahren gibt gut reproduzierbare Werte, es steht dem bisher üblichen Makroverfahren an Genauigkeit keineswegs nach, wie man aus den in der Arbeit wiedergegebenen Werten für Ricinusöl entnehmen kann. Für Leinsamenöl wurde eine etwas niedrigere Jodzahl erhalten als nach der Originalmethode. Da die Gesamtaufnahme an Jod bei beiden Methoden übereinstimmt, ist die Differenz auf Substitution zurückzuführen.

Der in Abb. 1 wiedergegebene Jodkolben, dessen Verwendung auch für Makrobestimmungen empfohlen wird, besitzt den üblichen breiten, überstehenden Rand, der zur Dichtung des Schliffstopfens bzw. zur Absorption von Halogendämpfen mit Kaliumjodidlösung gefüllt wird. Durch den hohlen, nach unten offenen Stopfen führt der Ablauf des Sicherheitstrichters. Der Stopfen ist mit einer seitlichen Durchbohrung versehen, der eine senkrechte Rinne im Kolbenschliff entspricht. Werden Durchbohrung und Rinne übereinandergebracht, ist eine Verbindung zwischen Kolbeninnenraum und äußerer Umgebung hergestellt, so daß ein Abfließen der Trichterfüllung in den Kolben möglich ist.

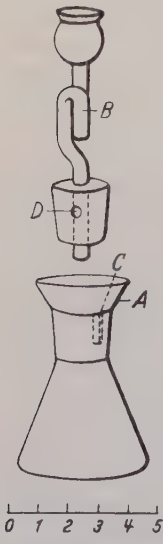


Abb. 1. Jodkolben nach PHILLIPS und WAKE.

*Ausführung der Bestimmung*: Das als Standardsubstanz verwendete, in einer Aluminiumsäule von Peroxyden befreite Cyclohexen füllt man in Glascapillaren. Die Glascapillaren mit ungefähr 6 mg Cyclohexen werden unter 3 ml $CCl_4$ in dem Jodkolben, der bereits Glasperlen zum besseren Mischen der Flüssigkeiten während der Titration enthält, mit einem Glasstab zerbrochen. Mit weiteren 2 ml $CCl_4$ wird der Glasstab abgespült. Die Jodmonochlorid- oder Bromlösung wird aus einer automatischen 25 ml-Bürette mit 0,1 ml-Graduierung und 1 l-Vorratsgefäß hinzugegeben. Hierauf wird der Kolben mit dem Stopfen verschlossen, der in der Falle des Trichters etwas 10%ige KJ-Lösung enthält, und der erweiterte Rand des Kolbens wird mit KJ-Lösung gefüllt. Den so verschlossenen Kolben läßt man während der Reaktionsdauer vor Licht geschützt stehen. Nach dieser Zeit wird der Trichter mit KJ-Lösung gefüllt, der Stopfen so gedreht, daß die Trichterfüllung langsam in den Kolben fließt und die verdrängte Luft nebst Halogendämpfen in einzelnen Blasen die KJ-Lösung im Verschluß paussieren kann. Man läßt den Kolben 1 min stehen, bevor der Stopfen entfernt und die Titration des freigesetzten Jods mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung aus einer horizontalen Bürette von etwa 75 cm Länge und mit 1,6 ml Fassungsvermögen durchgeführt wird. Dabei soll während der Thiosulfatzugabe der Bürettenauslauf in die wäßrige Schicht eintauchen. Die verwendeten Glasperlen zum Mischen der Schichten sollen so groß sein, daß sie am Boden des Kolbens liegend, noch in die obere Schicht hineinragen. Nach Beendigung der Titration wird $KJO_3$-Lösung hinzugegeben, zur Kontrolle, ob Substitution erfolgt ist, bzw. um die Menge des substituierten Halogens zu berechnen. In gleich behandelten Leeransätzen wird die Normalität der verwendeten JCl- oder Br-Lösung kontrolliert.

[1] Analyst. (London) **74**, 306 (1949).

Für Bromzahlbestimmungen wurden die besten Ergebnisse bei einer Reaktionsdauer von 15 min und bei einem 80–100%igen Überschuß an Reagens erzielt. Für Jodzahlbestimmungen erwies sich ein Überschuß an Jodmonochlorid von 60% bei einer Reaktionsdauer von 15 min vorteilhaft. K. Gaede.

**Der Nachweis und die Bestimmung der endständigen Kohlenstoffdoppelbindungen** in organischen Verbindungen gelingt nach Clark E. Bricker und K. H. Roberts[1] mit gewissen Einschränkungen unter Verwertung schon bekannter Methoden[2]. Die ungesättigten Verbindungen werden durch Kaliumpermanganat zu den betreffenden Glykolen oxydiert, von denen durch Perjodsäure Formaldehyd abgespalten wird. Dieses wird nach Destillation spektralphotometrisch bestimmt.

Von der zu untersuchenden ungesättigten Substanz löst man eine abgewogene Menge in 95%igem Äthanol und verdünnt auf ein bestimmtes Volumen. Von dieser Lösung pipettiert man bis zu 3 ml, die bei der folgenden Oxydation nicht mehr als 2 mg Formaldehyd ergeben sollen, in ein mit Schliffhülse versehenes Reagensglas. Man bringt das Volumen der einpipettierten Lösung mit Äthanol auf 3 ml und setzt 1 ml Perjodsäure (200 mg/ml) hinzu. Erst dann versetzt man mit Kaliumpermanganatlösung (1%ige wäßrige Lösung) in 0.2 ml-Portionen, bis eine Rotfärbung in der oben schwimmenden Lösung bestehenbleibt. (Ist die Gesamtzahl der Kohlenstoffdoppelbindungen bekannt, kann die Kaliumpermanganatlösung in 0.2 ml-Anteilen bis zu einem Überschuß von 0.5 ml ohne genauere Farbkontrolle zugesetzt werden.) Das erwähnte Reagensglas schließt man an die Destillationsapparatur mittels eines Schliffkernes an, durch den ein vom Dampfentwickler kommendes, bis auf den Boden des Reagensglases reichendes Rohr führt und der ferner die Verbindung mit dem Kühler herstellt. Man destilliert, bis man 10 oder 15 ml Destillat gesammelt hat, wobei man mittels eines besonderen Brenners zum Schluß für nahezu vollständige Verdampfung der Flüssigkeit im Reagensglas sorgt. Von dem abgelesenen Destillatvolumen gibt man genau 1 ml zu 50 mg 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure. Nach Zusatz von 5 ml konzentrierter Schwefelsäure erhitzt man 30 min auf 100°. Die abgekühlte Lösung wird auf 50 ml verdünnt. Die Extinktion dieser Lösung wird spektral- photometrisch bei 570 mμ ermittelt. Aus einer mit bekannten Mengen Formaldehyd hergestellten Eichkurve erhält man durch Multiplikation mit dem Destillatvolumen das gesamte Formaldehyd. Hiervon zieht man den in einem Blindversuch gefundenen Wert ab und findet so die der endständigen Doppelbindung entsprechende Menge Formaldehyd.

Die Streuung der Analysen beträgt 5%, der meist negative Fehler bei bis zu achtzigfachen Überschuß anderer olefinischer Verbindungen bis zu 10%. Da die Formaldehydbildung bei diesem Verfahren nicht stöchiometrisch erfolgt, sind bei quantitativen Bestimmungen für jede Substanz besondere Eichkurven erforderlich. Störungen wurden festgestellt:

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1331 (1949).

[2] Hoepe, G., u. W. D. Treadwell: Helv. Chim. Acta **25**, 353 (1942); Johnson, M. J.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 626 (1944); Reinke, R. C. u. E. N. Luce: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 244 (1946); Warshowsky, B., u. P. I. Elving: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 253 (1946); Elving, P. I., B. Warshowsky, E. Shoemaker, u. I. Margolit: Anal. Chem. **20**, 25 (1948); vgl. diese Z. **129**, 465 (1949); Bricker, C. E. u. H. R. Johnson: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 400 (1945).

1. durch anomale Formaldehydbildung bei Aconit- und Citraconsäure, bei Safrol und Isosafrol (Substanzen, die mehrere andere funktionelle Gruppen enthalten, sollen deshalb ausgeschlossen werden); bei Methanol und 1,2-Glykolen. 2. durch große Mengen von Benzin, Phenyläthylalkohol, Benzaldehyd und Aceton infolge Behinderung der Farbentwicklung. H. Mesech.

**Zur schnellen colorimetrischen Bestimmung von β-Pyridylcarbinol** wird von E. G. Wollish, G. P. Kuhnis und R. T. Price[1] ein Verfahren beschrieben, das besonders für pharmazeutische Präparate anwendbar ist und mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2% arbeitet. Die Grundlage der Farbreaktion ist die Bildung eines purpurroten Polymethin-Farbstoffes (Absorptionsmaximum bei 560 mμ) mit Bromcyan und p-Aminoacetophenon in saurem Medium.

Eine Standardlösung wird hergestellt, indem man 100 mg β-Pyridylcarbinoltartrat (aus Methanol umkrystallisiert, Schmelzpunkt 148° C) in einem 1000 ml-Meßkolben in 50 ml 0,1 n Natronlauge löst. Man füllt mit Wasser zur Marke auf. 1 ml Lösung entspricht 42,1 γ β-Pyridylcarbinol.

p-Aminoacetophenol wird aus einer warm gesättigten Lösung in 95% igem Äthanol durch Zugabe von 3% Wasser umkrystallisiert. Nach Kühlen im Kühlschrank, Filtration und Trocknen in Vakuum bei Raumtemperatur wird eine 5% ige Lösung in Weingeist hergestellt, die im Kühlschrank eine Woche haltbar ist.

Zur Analyse zerreibt man 20 Tabletten zu einem Pulver, löst eine Menge, äquivalent etwa 40 mg β-Pyridylcarbinol, in 50 ml 0,1 n Natronlauge, füllt im 1000 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und filtriert. Bei Ampullen wird ebenfalls eine 40 mg β-Pyridylcarbinol entsprechende Menge aus einer Mikrobürette abgemessen, in 50 ml Natronlauge gelöst und auf 1000 ml verdünnt. 2 ml-Proben der Lösung und der Standardlösung werden in 25 ml-Meßkolben abgemessen. Nach Verdünnen mit 11,5 ml Wasser und Zusatz von 0,5 ml p-Aminoacetophenonreagens läßt man aus einer Mikrobürette 1,0 ml 4% ige wäßrige Bromcyanlösung zulaufen. Nach gutem Mischen werden die Kolben sofort in einen Thermostaten von 80° C gehängt. Eine Blindprobe von 2 ml Analysenlösung wird ebenso behandelt, nur ohne Bromcyanzusatz. Nach genau 2 min werden die Kolben für 2 min in ein Eisbad gebracht. Danach fügt man 10 ml 0,2 n Salzsäure hinzu und verdünnt auf 25 ml. Genau 20 min nach dem Eintauchen in den Thermostaten werden die Lösungen in einem photoelektrischen Colorimeter gemessen. U. Feldmann.

## IV. Spezielle analytische Methoden.

### 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

**Der Gehalt eines Backpulvers an wirksamer Kohlensäure** kann nach A. E. Parkes[2] in dem einfachen, in Abb. 1 wiedergegebenen Apparat bestimmt werden. Die Menge des entwickelten Kohlendioxyds ergibt sich aus der Druckzunahme im Apparat. Die Kalibrierung erfolgt mit Natriumbicarbonat und Säure.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1412 (1949).
[2] Analyst **74**, 261 (1949).

0,5 g Backpulver werden in die trockene, etwa 120 ml fassende Flasche eingefüllt, das abgeschnittene Reagensglas, gefüllt mit 7—8 ml Wasser, wird vorsichtig hineingestellt und der Stopfen fest aufgesetzt. Die Flasche wird jetzt 5 min lang bei offenem Hahn in Wasser von 15° gestellt. Das Niveau des Quecksilbers (Kugel des Sicherheitsrohres halb gefüllt) wird abgelesen und die Skala, falls nötig, justiert. Nach Schließen des Hahnes wird die Flasche aus dem Wasser genommen. Durch vorsichtiges Kippen fließt das Wasser aus dem Reagensglas heraus über das Pulver in der Flasche. Der Apparat bleibt dann bei Zimmertemperatur stehen. Bei weinsteinhaltigen Pulvern ist das gesamte Gas in 1 Std entwickelt, bei mehlhaltigen Pulvern in 3—4 Std. Phosphathaltige Pulver oder Mehle brauchen 6—8 Std; es ist besser, sie über Nacht stehen zu lassen. Mehlhaltige Zubereitungen, mit der gleichen Menge scharfen Sandes vermischt, werden leichter benetzt und backen nicht zusammen. Wenn längeres Stehenlassen der Proben nötig ist, dann beugt Zusatz einiger Tropfen Chloroform oder Thymollösung der Gärung vor, die zu hohe Werte ergeben würde. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, wird die Flasche nochmals 5 min in Wasser von 15° gestellt, die Höhe der Quecksilbersäule wird abgelesen und der Betrag des entwickelten Kohlendioxyds aus der Kalibrierungskurve berechnet.

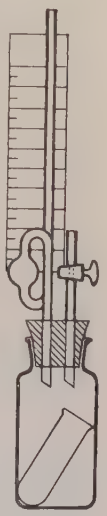


Abb. 1.

Entsprechend der Genauigkeit, mit welcher die Flasche kalibriert wurde, liefert das Verfahren Ergebnisse, die weniger als 0,5% von dem tatsächlichen Betrag des wirksamen Kohlendioxyds abweichen. Bei Verwendung eines engeren und längeren Rohres für das Quecksilber kann die Genauigkeit der Bestimmung verbessert werden. Die Löslichkeit des Kohlendioxyds in der Flüssigkeit kann vernachlässigt werden.

Der Apparat ist auch zur Prüfung anderer Stoffe mit einem Gehalt an kohlensäureabgebenden Stoffen geeignet. A. Grohmann.

**Eine Mikromethode zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln** beschreiben G. Gorbach und A. Jurinka[1]. Sie haben die Carbidmethode in der Ausführungsform von Jakowenko, die bei eiweißreichem Material etwas zu niedrige Werte liefert, dadurch allgemein anwendbar gemacht, daß sie bei feinster Zerteilung des zu untersuchenden Materials und auch des Carbids die Reaktion bei 105° durchführen. — Die Apparatur (siehe Abb. 2, S. 454) besteht aus einem Schliffspitzröhrchen und einem revolverähnlichen Gefäß, das einen Vorratsraum für Calciumcarbid enthält. Durch Drehen dieses Gefäßes um 180° fließt das Calciumcarbid in das Spitzröhrchen. Eine Delle im Revolver erlaubt eine Vordosierung. Das Meßrohr besitzt eine 10 ml-Meßkugel mit Meßmarke, an die sich der englumige Meßteil mit 0,02 ml-Teilung und schließlich der weitlumige Teil mit 0,1 ml-Teilung anschließt. Dadurch ist es möglich, Stoffe mit den unterschiedlichsten Wassermengen zu untersuchen. Die Bürette hat insgesamt eine Länge von 75 cm und einen Inhalt von 30 ml. Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber. Die Ermittlung des Wirkungswertes des Calciumcarbids erfolgt mit Hilfe von reinstem Ammoniumoxalat.

[1] Mikrochemie (Wien) **34**, 174 (1949).

50—200 mg der zu untersuchenden Probe werden in das Spitzröhrchen eingewogen. Nach Anschließen des Röhrchens läßt man soviel Calciumcarbid zulaufen, bis beim Durchmischen durch leichtes Klopfen die Masse tiefgrau verfärbt wird, wozu etwa die 3—4fache Menge an Calciumcarbid notwendig ist. Nun wird das Röhrchen in das konstant auf 105° gehaltene Heizkörperstativ gebracht, worauf sofort die Acetylenbildung einsetzt. Durch entsprechendes Senken der Niveaukugel hält man dabei ständig einen geringen Unterdruck aufrecht. Wenn auch die Hauptmenge in den ersten 5 min gebildet wird, so empfiehlt es sich doch, 25 min abzuwarten. Der Wassergehalt wird dann errechnet nach der Formel:

$$\text{Wassergehalt in \%} = \frac{W \cdot V \cdot b \cdot 273}{10 \cdot e \cdot T \cdot 760},$$

wobei $W$ den Wirkungswert des Carbids, $V$ das abgelesene Gasvolumen, $e$ die Einwaage in $g$, $T$ die abs. Raumtemperatur und $b$ den Barometerstand bedeutet. L. Acker.

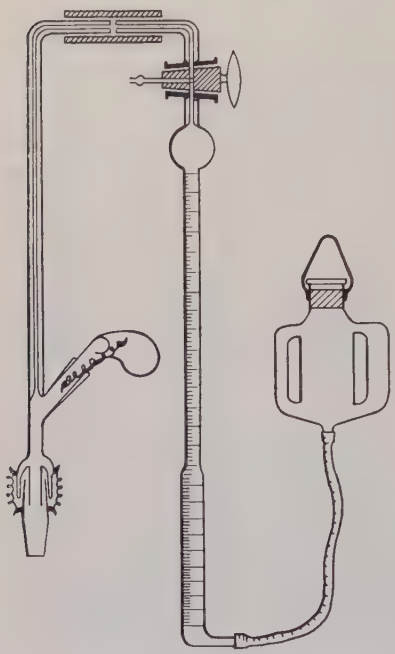


Abb. 2. Apparat zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln nach Gorbach und Jurinka.

**Zur Bestimmung des Wassergehaltes in frischer Kartoffelstärke** beschreiben D. M. Batson und J. T. Hogan[1] eine einfache und schnelle Methode, die auf der Bestimmung des spezifischen Gewichts mittels eines abgeänderten Pyknometerverfahrens beruht (statt Pyknometer dienen geeichte 500 ml-Meßkolben mit 100 g Probe als Einwaage).

In den meisten Fällen ist die zu untersuchende Stärke (gebleicht oder ungebleicht) ziemlich frei von Nichtstärkestoffen. Da Stärke in Wasser unlöslich und spezifisch schwerer als Wasser ist, kann aus dem spezifischen Gewicht einer Suspension von Stärke in Wasser der ursprüngliche Wassergehalt der Stärke berechnet werden. — In lufttrockner Stärke von bekanntem Wassergehalt (ermittelt im Vakuumtrockenofen-Verfahren) wurde das spezifische Gewicht (g je Milliliter) frischer Kartoffelstärke bestimmt und im Mittel von 50 Bestimmungen 1,633 bei 25° C festgestellt. Damit beruht das Verfahren für die Wassergehaltsbestimmung auf der Differenz zwischen dem Gewicht einer Aufschwemmung von 100 g Stärke in 500 ml Wasser bei 25° C und dem Gewicht eines gleichen Volumens Wasser. Wird die Wägung nicht bei 25° vorgenommen, dann ist eine Korrektur für das Taragewicht des Wassers nach einer Korrekturtafel anzubringen. Aus dieser Differenz im Gewicht, Differenzwert genannt, und den spezifischen Gewichten von Stärke und Wasser wird der Wassergehalt der Stärke in % erhalten. Eine graphische Darstellung, nach gegebener Anleitung anzufertigen, erleichtert die Umwandlung des Differenzwertes in Angabe von % Wasser. — Die Methode gibt bis auf 0,5% genaue Werte, ist in 7 min ausführbar und erfordert nur die

[1] Analytic. Chemistry **21**, 718 (1949).

Anwendung reichlicher Probemengen. — Die Methode kann für die Wasserbestimmung in anderen Stärkesorten und anderen geeigneten Stoffen abgeändert werden; sie kann sich auch anwendbar erweisen bei Kreide, Sand, Erde (Böden), Harzen sowie keramischen Stoffen. A. GROHMANN.

**Die konduktometrische Bestimmung von Asche in weißem Zucker** hat T. R. GILLETT[1] eingehend studiert. Die Leitfähigkeit von Zuckerlösungen wird nicht nur allein durch den Aschegehalt bestimmt; auch die Zuckerkonzentration übt einen gewissen Einfluß aus in der Weise, daß bei einer bestimmten Konzentration ein maximaler Wert für die Leitfähigkeit existiert. Die Leitfähigkeitsbestimmungen werden daher zweckmäßig in diesem Konzentrationsbereich durchgeführt (im vorliegenden Falle 22,8%).

25 g Zucker werden in destilliertem Wasser zu 100 ml aufgelöst. Von der bei 20° gemessenen Leitfähigkeit wird die des reinen Wassers zu 43% in Abzug gebracht (da nach den Versuchen des Verf. die vorliegende Zuckerkonzentration die Leitfähigkeit des reinen Wassers soweit erniedrigt). Da $p_H$-Unterschiede zwischen 5 und 8 keinen nennenswerten Einfluß auf die Leitfähigkeit haben, wird eine Korrektur für den $p_H$-Wert nicht für notwendig erachtet. Der Umrechnungsfaktor von Leitfähigkeit auf Asche wird folgendermaßen bestimmt: Stammlösungen aus praktisch aschefreiem Zucker werden mit um konstante Beträge (5, 10, 15 ml usw.) steigenden Mengen einer Zuckerlösung versetzt, deren Aschegehalt nach dem Sulfatverfahren bestimmt wurde. Der durchschnittliche Zuwachs an Leitfähigkeit, dividiert durch den jeweiligen Zuwachs an Asche, lieferte den Faktor, mit dem die gefundene Leitfähigkeit multipliziert werden mußte. Für weißen Zucker aus Hawai errechnete er sich zu 0,000468. Man findet also % Asche = 0,00047 × spezifische Leitfähigkeit (in Mikroohms). L. ACKER.

**Die Bestimmung des gebundenen Fettes in Lebensmitteln mit Hilfe von Zephirol** nach F. KIERMEIER und A. PATSCHKY[2] macht von der Eigenschaft des Zephirols (einer Lösung homologer Alkyldimethylbenzylammoniumchloride) Gebrauch, Symplexe zwischen Fetten und Eiweiß aufzuspalten. Allerdings läßt sich dieses den Salzsäureaufschluß ersparende Verfahren nur dort anwenden, wo zugesetzte Fette beim Erhitzen lockere Molekülverbindungen mit Eiweiß eingegangen sind, während die vollständige Fettextraktion aus Trockenhefe danach nicht möglich ist, wenn sich auch bei Verwendung von Zephirol die extrahierte Menge erhöht.

3 g des zu untersuchenden Materials werden in einem Zentrifugenglas mit 3 ml der 1 : 5 verdünnten handelsüblichen Zephirollösung gemischt. Nach einer Stunde wird nach Zugabe von Äther 10 min bei 3000 Umdrehungen zentrifugiert und der Äther in einen gewogenen Kolben filtriert. Die Extraktion wird 5mal wiederholt. Danach dampft man den Äther ab, trocknet und wägt. Das Verfahren ist zur Serienbestimmung geeignet und liefert innerhalb 3 Std Werte von befriedigender Genauigkeit. An einigen Beispielen wird die Brauchbarkeit der Methode demonstriert. L. ACKER.

**Die Bestimmung von Erdnußöl in Mischungen mit Olivenöl** nach J. SPITERI[3] basiert auf der Methode von BELLIER in der abgeänderten

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1081 (1949).
[2] Z. Lebensmittelunters. **90**, 98 (1950).
[3] Chim. anal. **31**, 196 (1949).

Form von MARCILLE. Man mißt dabei die Trübungstemperatur einer alkoholischen Lösung der gereinigten Fettsäuren (als BELLIER-Index bezeichnet) und setzt sie in Beziehung zu dem Trübungspunkt der reinen Fettsäuren. Dieses Verhältnis ist für die beiden in Frage stehenden Öle charakteristischer und weniger schwankend als jede der beiden Kennzahlen allein. Der Quotient $\frac{\text{Trübungsp. d. Fettsäuren}}{\text{BELLIER-Index}}$ wurde für Olivenöl zu 1,92—2,10, für Erdnußöl zu 0,81—0,85 gefunden.

In einem Reagensglas (18 × 200) werden 3 ml Öl mit 10 ml 8,5% iger alkoholischer Kalilauge verseift. Die erhaltene Seifenlösung wird mit 65 ml Wasser verdünnt und in einem Scheidetrichter zweimal mit 20 ml Äther ausgeschüttelt. Nach Ansäuern mit 4 ml 19% iger Salzsäure wird die fettsäurehaltige Schicht zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen, in ein Reagensglas übergeführt und im siedenden Wasserbad von Ätherresten befreit. Man führt ein Thermometer ein und läßt das Reagensglas, an einem Gummistopfen festgehalten, in einen mit 150 ml Wasser gefüllten ERLENMEYER eintauchen. Das Wasser erwärmt man auf 33°, läßt langsam abkühlen und liest die Temperatur ab, bei der eine Trübung eintritt: Trübungspunkt. — In einem andern Reagensglas wird 1 ml des Fettsäuregemisches mit 25 ml Alkohol bei 70° versetzt. Man verfährt nach der Methode von MARCILLE. Die Temperatur, bei der Trübung auftritt, wird als Bellier-Index bezeichnet.

L. ACKER.

**Der Rahmindex in der Bestimmung des Verderbgrades von Trockenei** zeigt nach Untersuchungen von J. A. TORRENT[1] eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen, die mit der Versuchstechnik von HAENNI gewonnen wurden.

Zur Durchführung der refraktometrischen Methode wird eine Probe Trockenei mit dem Spatel zerstoßen und auf einem Stück Glanzpapier dann 1 g (± 1 mg) abgewogen; diese Menge wird sorgfältig in ein dickwandiges Glasgefäß unter Zugabe von 5 ml einer 5% igen NaCl-Lösung und einiger Glasperlen gebracht. Man verschließt mit einem Gummistopfen und schüttelt kräftig 1 min lang. Nach 15 min Ruhepause wird das Gefäß 10mal jeweils um die Längsachse gedreht. Dieser Vorgang wird wiederholt, dann das Gefäß 5 min aufrecht stehengelassen und sodann der Inhalt in ein Rohr von 25 cm Länge und 2 mm Querschnitt gebracht, dessen äußerstes Ende solange mit dem Finger verschlossen wird, bis die Lamellen des Rahmes das Rohr passiert hatten. Man filtriert durch ein Papierfilter und untersucht wenige Tropfen Filtrat im Refraktometer nach Zeiß bei einer Temperatur von 20—25°. Zuvor bestimmt man den Blindwert von der 5% igen NaCl-Lösung. Bezeichnet man mit A den Brechungsindex der Lösung des Trockeneis und mit B denjenigen des Lösungsmittels (5% ige NaCl-Lösung), so berechnet sich der Löslichkeitsfaktor nach HAENNI nach folgender Formel:

$$\text{Index nach HAENNI} = (A—B) \cdot 1000.$$

Zur Bestimmung des Rahmindex wird der gut vermischte flüssige Anteil einer Probe nach obiger Methode ohne Glasperlen in ein Rohr von 10 cm Länge und 1,2 mm Querschnitt in der bekannten Weise gebracht und 24 Std bei gleichmäßiger Temperatur (15°) stehen gelassen. Mittels eines Lineals (Millimetereinteilung) wird die Gesamthöhe der Flüssigkeit und die Dicke des an der Oberfläche sich absetzenden Schaumes gemessen. Findet man als Wert für die Höhe der Flüssigkeit gleich 100, so werden die Volumina des Schaumes in %-Gehalt des obigen Wertes errechnet und als „Rahmindex" bezeichnet. E. BAERTICH.

[1] Rev. Asoc. bioquim. argent. **16**, 18 (1949).

**Den Vitamin A-Gehalt von Fischleberölen** haben M. E. Chilcote, N. B. Guerrant und H. A. Ellenberger[1] nach der spektrophotometrischen Methode, der Antimontrichlorid- und der Glycerin-1,3-dichlorhydrinmethode bestimmt unter Verwendung von Vitamin A-Acetat als Standard. Die Lösung dieses Acetats in Isopropylalkohol blieb mindestens 24 Std beständig.

Bei der spektrophotometrischen Methode (Auswertung des Absorptionsmaximums bei 325 m$\mu$) beeinträchtigen verwandte Substanzen die Genauigkeit. Zuverlässige Werte werden erst nach Verseifung oder durch Chromatographie erhalten. Korrekturen für störende Substanzen in Form von Rechenformeln werden als nicht allgemein anwendbar abgelehnt. Durch Zufügen bekannter Mengen an Vitamin-A-Acetat konnte gezeigt werden, daß die Verluste bei der Verseifung und Extraktion sich zwischen 1 und 4% bewegen. In Ölen mit erhöhten Peroxydzahlen waren die Verluste nicht höher. Bei der Chromatographie des in Petroläther gelösten Öles an entfettetem Knochenmehl werden mehr störende Stoffe entfernt als durch die Verseifung. Die Chromatographie hat nur den Nachteil, daß Vitamin A-Alkohol von der Säule festgehalten wird, wodurch Verluste bis zu 5% eintreten können. Die Bestimmung von Vitamin A im Öl führte nach der Antimontrichloridmethode zu den gleichen Ergebnissen wie das spektrophotometrische Verfahren; im Unverseifbaren werden allerdings niedrigere Werte erhalten. Diese Werte lagen in der gleichen Höhe wie die nach der Glycerin-1,3-dichlorhydrinmethode erhaltenen. L. Acker.

**Über eine neue, einfache Methode zur Bestimmung der Ascorbinsäure durch Titration** berichten R. Strohecker und E. Sierp[2] und geben folgende Arbeitsvorschrift:

Eine etwa 100 mg Ascorbinsäure enthaltende Substanzmenge wird in Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. 1 ml Lösung wird dann mit 2 ml 10%iger Kaliumrhodanidlösung und 10 ml Wasser versetzt und unter Verwendung einer Mikrobürette mit Ferrisulfatlösung titriert (3,8505 g Ferrisulfat in 100 ml Wasser und 20 ml Schwefelsäure [1 + 3] warm gelöst und zum Liter aufgefüllt; Titer gravimetrisch überprüfen), bis eine schwache Rotfärbung nach wiederholtem Schütteln eine halbe Minute bestehen bleibt. Die Titration zieht meist gegen Ende etwas, so daß man zweckmäßig nach jedem Zusatz einige Zeit wartet, um festzustellen, ob die Farbe anhält. Der Ascorbinsäuregehalt in einem ml der verwendeten Lösung errechnet sich dann folgendermaßen: mg Ascorbinsäure = ml Ferrisulfatlösung $\times$ 1,57 $\times$ Eisengehalt der Ferrisalzlösung.

Bei der Titration mit Ferrisulfat wird im Gegensatz zur Titration mit Dichlorphenolindophenol die Dehydroascorbinsäure mit erfaßt. Die leichte Erkennbarkeit eines Überschusses in gefärbten Lösungen bei Verwendung von Äther oder Amylalkohol ist ein weiterer Vorzug. Allerdings liefert das Verfahren bei einigen Naturstoffen zu hohe Werte, was durch Reaktion der Eisensalzlösung mit Gerbstoffen erklärt wird. L. Acker.

---

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1180 (1949).
[2] Z. Lebensmittelunters. **90**, 93 (1950).

**Für die Bestimmung von Vitamin D** zieht M. M. Pesez[1] die Reaktion mit Furfurol in trichloressigsaurem Milieu heran, die zu einer rotvioletten Färbung führt.

Zu 1 ml der benzolischen Lösung von Vitamin D fügt man 1 ml benzolische Furfurollösung (2%) und 5 ml eines Trichloressigsäure-Benzolgemisches (85 g Trichloressigsäure mit thiophenfreiem Benzol zu 100 ml aufgefüllt). Nach einminütigem Erhitzen auf dem Wasserbad kühlt man ab. Die erhaltene Färbung ist mehrere Stunden stabil. Die Auswertung erfolgt photometrisch unter Benutzung des Absorptionsmaximums zwischen 5000 und 5500 Å. L. Acker.

**Zur Bestimmung des Ergosterins** arbeiteten M. Pesez und M. Herbain[2] ein photometrisches Verfahren aus, das auf der Reaktion von J. Brückner[3] beruht. Die durch Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid erzeugte blaugrüne Lösung läßt sich durch Verdünnen mit Aceton stabilisieren. Sie gestattet die Bestimmung von 50 $\gamma$ Ergosterin. Die alkalische Zerstörung des Gewebes bedingt immer einen Verlust an Ergosterin, deshalb wird der saure Aufschluß unter gleichzeitiger Reduktion mit Ameisensäure vorgeschlagen. Mit dem Reagens reagieren alle Steroide, die eine konjugierte Doppelbindung in Stellung 5—6 und 7—8 haben, also auch das 7-Dehydrocholesterin. Alle Steroide, in welchen der Ring B gesättigt ist, reagieren nicht; die Vitamine, in welchen der Ring B geöffnet ist, geben nur eine schwachgelbe Färbung.

Das von Brückner vorgeschlagene wasserfreie Zinkchlorid wird durch eine wäßrige acetonische Lösung ersetzt. Zu 50 g fein gepulvertem, wasserfreiem Zinkchlorid gibt man 10 ml Wasser, bis sich unter Luftabschluß bei 40° eine homogene Lösung gebildet hat. Man fügt das gleiche Volumen Aceton und 0,2 g Aktivkohle zu und filtriert. Das farblose Filtrat ist im Dunkeln haltbar. Zu 4 ml einer Ergosterinlösung in 90% Chloroform und 10% Aceton fügt man 2 ml Essigsäureanhydrid, dann ungefähr 10 mg krystallisiertes Kupfersulfat; unter Kühlung mit Eiswasser versetzt man mit 1 ml des Zinkchloridreagenses, welches schon vorher auf 0° abgekühlt war. Man mischt 5 min sorgfältig bei 0°, setzt dann für 15 min in ein Wasserbad von 20°, wobei über Rosa und Violett eine blaugrüne Farbe entsteht. Man setzt noch 1 ml Aceton zu und liest im Colorimeter ab. Die Eichkurve ist eine Gerade, besitzt aber einen beträchtlichen Leerwert.

Man läßt 1 g Gewebebrei, der über Phosphorpentoxyd getrocknet war, mit 5 ml 98%iger Ameisensäure 18 Std bei 38—40° stehen, gießt die Mischung in einen Mörser und gibt langsam 10 g Calciumcarbonat zu, indem man das Glas mit dem Pulver gut ausspült. Man extrahiert hierauf erschöpfend mit einer Mischung von 90% Chloroform und 10% Aceton und stellt mit dem Extrakt unmittelbar die Reaktion an. Bei Zusatzversuchen werden nur 70—80% Ergosterin wiedergefunden. K. Hinsberg.

**Ein Verfahren zur Bestimmung von Nicotinsäure** in Getreidearten und anderen Lebensmitteln wurde von E. M. James, F. W. Norris und F. Wokes[4] ausgearbeitet. Es beruht auf der Messung der charakteristi-

[1] Bull. Soc. chim. France **1949**, 507.
[2] Bull. Soc. chim. France **1949**, 760.
[3] Biochem. Z. **270**, 346 (1934); **274**, 465 (1934); vgl. diese Z. **102**, 158 (1935).
[4] Analyst (Lond.) **72**, 327 (1947).

schen Gelbfärbung mit aromatischen Aminen. Störende Stoffe beseitigt man, indem man die Nicotinsäure an LLOYDS Reagens bei saurem $p_H$-Wert adsorbiert, mit Alkali eluiert und die verbleibende störende Färbung durch Adsorption an frisch gefälltem Bleihydroxyd entfernt. Als aromatisches Amin verwendeten die Autoren p-Aminoacetophenon. Das Verfahren lieferte sehr befriedigende Ergebnisse bei Bestimmung niederen Nicotinsäuregehalts in gewissen Cerealien; jedoch waren in manchen Fällen, bei Weizenmehl, Mais und Hafer die gewonnenen Werte höher als die mikrobiologisch erhaltenen. Die Differenzen können nach neuen Untersuchungen von CHLOE KLATZKIN, F. W. NORRIS und F. WOKES[1] weitgehend durch Einführung möglichst vollständiger Leerversuchsreihen behoben werden. In Ermangelung von p-Aminoacetophenon verwenden die Autoren das gleichartig reagierende p-Aminopropiophenon.

*Reagenzien: p-Aminopropiophenon.* Das Handelspräparat wird durch Lösen in Äther, Entfärben mit Adsorptionskohle, Filtration und Umkrystallisieren gereinigt. Man löst 1,25 g in einem Gemisch von 1,76 ml konzentrierter Salzsäure und 17,5 ml Alkohol und füllt auf 25 ml mit Wasser auf. Die Lösung ist täglich frisch zu bereiten.

*Bromcyan.* Man versetzt auf 10° C gekühltes gesättigtes Bromwasser tropfenweise mit eiskalter 10%iger KCN-Lösung bis zur Entfärbung. Die Lösung muß täglich frisch bereitet werden.

LLOYDS *Reagens* (wasserhaltiges Aluminiumsilicat). Jede Lieferung soll auf ihre Eignung zur Adsorption und Eluierung von Nicotinsäure geprüft werden.

*Standard-Nicotinsäurelösungen* enthalten 20 bzw. 10 $\mu$g Nicotinsäure je ml. Lösungsmittel ist 25%iger Alkohol.

*Herstellung des Extraktes:* Man mischt 1 g Probe (bis zu 150 $\mu$g Nicotinsäure enthaltend) mit 5 ml konzentrierter Salzsäure, ergänzt mit Wasser auf 15 ml und erhitzt 40 min im Wasserbade. Nach dem Abkühlen zentrifugiert man (A), dekantiert die überstehende Flüssigkeit, fügt 2,5 g LLOYDS Reagens zu, schüttelt 1 min und zentrifugiert (B). Die überstehende Flüssigkeit wird entfernt. Der Rückstand von A wird mit 10 ml 0,2 n Schwefelsäure gewaschen und zentrifugiert. Man schüttelt die überstehende Flüssigkeit mit dem Rückstand B 1 min lang, zentrifugiert und entfernt die überstehende Flüssigkeit. Der Rückstand wird unter Schütteln mit 0,1 n NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht und auf 16,5 ml verdünnt (= 15 ml des ursprünglichen Säureauszuges; Schäumen wird durch Zusatz eines Tropfens Alkohol verhindert). Man zentrifugiert, entfernt den Rückstand, bringt die überstehende Flüssigkeit mit sehr fein gepulvertem Bleinitrat auf $p_H$ 8,0–9,0 (Prüfung mit Thymolphthalein) und zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit soll Phenolphthalein rosa färben. Wenn dies nicht der Fall ist, fügt man $Na_3PO_4$ bis zur Rotfärbung zu. 5 ml der Lösung versetzt man mit 1 Tropfen 20%iger Phosphorsäure und dann mit Trinatriumphosphat, um $p_H$ 6,5 $\pm$0,3 zu erreichen (Bromthymolblau als Indikator), verdünnt mit Alkohol auf 25 ml und entfernt etwa auftretenden Niederschlag durch Zentrifugieren (Endgültiger Extrakt).

Die Lösung enthält noch Reste störender Substanzen: natürliche Pigmente (a), Amin-Chromogene (b) und Cyanid-Chromogene (c), welch letztere also mit aromatischen Aminen bzw. CNBr Färbungen liefern; hinzu tritt noch die Eigenfärbung des Reagenses (d) und die bleichende Wirkung des Cyanids auf gewisse

[1] Analyst (Lond.) **74**, 447 (1949).

Färbungen (e). Alle diese die eigentliche Färbung irgendwie beeinträchtigenden Faktoren müssen bei der Colorimetrie durch entsprechende Leerproben ausgeschaltet werden, wofür in der Originalarbeit eine ausführliche Anweisung gegeben ist. H. Freytag.

**Die Bestimmung der Nicotinsäure (NS) neben dem Nicotinsäureamid (NSA)** in einem Gemisch beider Verbindungen versuchte Walter Ciusa[1] auf chemischem Wege durchzuführen, was mit Hilfe der bisher bekannten Methoden nicht gelingt.

Das neue Verfahren beruht auf dem verschiedenen Verhalten der NS und des NSA gegenüber Alkylierungsmitteln. Bei Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Alkylierung am Pyridin-Stickstoff von $\beta$-substituierten Pyridinderivaten konnte Verfasser feststellen, daß NSA sich viel leichter alkylieren läßt als NS. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber auch vom Alkylierungsmittel abhängig und nimmt ab in folgender Reihenfolge:

$C_6H_5CH_2$-, $CH_3$-, $C_2H_5$-, $C_3H_7$-, $C_4H_9$- bzw. J-, Br-, Cl-.

Da die N-alkylierten Pyridinderivate die Reaktion nach König[2] nicht mehr geben und dazu nach 2,5 stdg. Kochen in 1%iger alkoholischer Lösung von Benzylchlorid NS praktisch überhaupt nicht, NSA dagegen zu 80% alkyliert wird, ist eine getrennte Bestimmung beider Komponenten möglich, dadurch daß die Farbreaktion einmal ohne und zum anderen nach Alkylierung an dem Gemisch beider Verbindungen durchgeführt wird.

*Ausführung der Bestimmung*: Zu 100 ml einer alkoholischen Lösung mit einem Gehalt von 1—25 $\gamma$/ml NS, NSA oder einer Mischung beider Verbindungen — bzw. zu 100 ml eines alkoholischen Extraktes des Untersuchungsmaterials mit einem entsprechenden Gehalt an NS und NSA — gibt man 1 ml Benzylchlorid (Kp: 176°, $D_5$: 1,104). An 50 ml dieser Lösung wird direkt eine Reaktion nach König[3] angestellt (I). Die restlichen 50 ml werden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler 150 $\pm$ 5 min gekocht, und nach Abkühlen wird an dieser Lösung ebenfalls die Farbreaktion angestellt (II). Zu diesem Zweck gibt man zu je 10 ml I und II 0,20 ml einer wäßrigen gesättigten Anilinlösung und 0,35 ml einer wäßrigen gesättigten BrCN-Lösung hinzu. Als Blindproben für I und II dienen Ansätze von gleicher Zusammensetzung, aber ohne Zusatz von BrCN. Nach 60 min langem Stehen bei 15° wird die Extinktion im Leitz-Photometer unter Verwendung eines Filters mit Schwerpunkt bei 460 m$\mu$ und einer Küvette von 1 cm Schichtdicke gemessen. Nach Abzug der jeweiligen Blindwerte kann man aus der gemessenen Extinktion für I $= \Delta'$ und für II $= \Delta''$ den Gehalt an beiden Substanzen ermitteln. Denn $\Delta'$ stellt die Extinktion für die Gesamtmenge an NSA und NS dar, also $x\,\gamma$/ml NSA + $y\,\gamma$/ml NS, und $\Delta''$ ergibt die Extinktion für 20% des eingesetzten NSA und der gesamten NS, also $0{,}2x\,\gamma$/ml NSA + $y\,\gamma$/ml NS. Da andererseits die Extinktionen für gleiche Gewichtsmengen NSA und NS sich wie 0,032 zu 0,010 verhalten, erhält man folgende Berechnungsformel:

$$\Delta' = 0{,}032\,x + 0{,}01\,y; \quad \Delta'' = 0{,}2 \cdot 0{,}032\,x + 0{,}01\,y.$$

[1] Ann. Chim. applicata **39**, 93 (1949); Mikrochemie (Wien) **35**, 20 (1950).

[2] J. prakt. Chem. **69**, 105 (1904).

[3] Wegen Einzelheiten der Ausführung vgl. Kringstad, H., u. T. Naess: Z. Physiol. Chem. **260**, 108 (1939); Ciusa, W., u. W. Pasquali: Ann. Chim. applicata **36**, 167 (1946).

Einfacher ist es, die Werte für NS und NSA aus einem Diagramm, das der Originalarbeit beigegeben ist, zu entnehmen. K. Gaede.

**Die Verwendung von Lycopin als spektrophotometrischer Standard** bei der Güteprüfung von Tomatenerzeugnissen setzt eine einfache Methode zur Darstellung des nicht käuflichen Lycopins voraus. W. B. Davis[1] gibt dafür folgende Vorschrift:

Der Inhalt einer Dose Tomatenmark (6 oder 8 ounces) wird mit 250 ml einer 30%igen methylalkoholischen Kalilauge durchmischt und durch Stehenlassen über Nacht verseift. Der Brei wird abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Der Kuchen wird portionsweise mit Aceton von 35° C extrahiert, wofür 30 ml je ounce notwendig sind. Aus dem Extrakt krystallisiert beim Abkühlen Lycopin in glitzernden roten Kryställchen aus. Die überstehende Lösung wird verworfen. Die Krystalle werden unter Aceton aufbewahrt. Vor dem Gebrauch werden sie abfiltriert und in frisch destilliertem Chloroform gelöst. Durch Zugabe von Aceton wird Lycopin nochmals ausgefällt. Die Krystalle werden im Vakuumexsiccator eine Stunde getrocknet. L. Acker.

**Die Bestimmung von Sulfachinoxalin und Sulfaguanidin** in Hühnerfutter nehmen St. W. Tyler, R. O. Brooke und W. S. Baker[2] auf folgende Weise vor:

5 g Futter, die ungefähr 0,0125% Sulfachinoxalin enthalten, werden mit 100 ml destilliertem Wasser und 0,5 ml 2,5 n Natronlauge unter gelegentlichem Rühren vorsichtig zum Sieden erhitzt und 1 min gekocht. In einem 250 ml-Meßkolben wird zur Marke aufgefüllt und absitzen gelassen. Davon werden 50 ml in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, mit 18 ml 15%iger Trichloressigsäure versetzt und aufgefüllt. 5 ml des klaren Filtrats werden in einem Becherglas mit 2 ml 15%iger Trichloressigsäure und 3 ml destilliertem Wasser vermischt. Zu dieser Mischung werden folgende Lösungen gegeben: 1 ml frisch bereitete 0,1%ige Natriumnitritlösung, nach 3 min 1 ml 0,5%ige Ammoniumsulfamatlösung, nach weiteren 2 min 1 ml einer 0,1%igen Lösung von N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid. Nach 10 min wird die entstandene Färbung im Photometer unter Verwendung eines 525 mμ-Filters ausgewertet.

Zur Bestimmung des Sulfaguanidins wird fast genau so verfahren: 1 g Futter wird mit 100 ml Wasser und 1 ml Salzsäure (1 : 1) vorsichtig gekocht. Von dem nach Behandlung mit Trichloressigsäure erhaltenen Filtrat werden 10 ml in einen 100 ml-Meßkolben gebracht. Nach Auffüllen werden davon 5 ml in der gleichen Weise wie oben angegeben behandelt. L. Acker.

**Zur Bestimmung geringer Mengen Kupfer, Blei und Zink in Speisegelatine** gibt A. Scott-Dodd[3] ein einfaches Verfahren an. Bei diesem wird die Gelatinelösung durch Hydrolyse mittels Salzsäure verflüssigt, die Lösung durch Filtrieren von abgeschiedenen Eiweißkörpern befreit und aus dem salzsauren Filtrat werden Kupfer und Eisen durch Ausschütteln mit Dithizon-Chloroformlösung extrahiert. Nach Trennung der beiden Metalle mit Ammoniak wird das Kupfer mit Diaethyldithiocarbamat colorimetrisch bestimmt. Blei und Zink, die in der wäßrigen

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1226 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 1091 (1949). J. Dux und Ch. Rosenblum [Analytic. Chemistry **21**, 1524 (1949)] untersuchen das gleiche Verfahren.

[3] Analyst **74**, 118 (1949).

Phase geblieben sind, lassen sich aus der ammoniakalisch gemachten Lösung ebenfalls mit Dithizon-Chloroformlösung ausschütteln und werden dann colorimetrisch bzw. nephelometrisch mit Natriumsulfid und Kaliumeisen(II)-cyanid bestimmt.

*Arbeitsvorschrift*: Zu 25 g der zu untersuchenden Gelatine gibt man in einem ERLENMEYER-Kolben 10 ml konzentrierte Salzsäure und 100 ml Wasser und läßt 24 Std auf dem Dampfbad stehen. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 250 ml und filtriert, wenn erforderlich. 60 ml des Filtrates, entsprechend 6 g Einwaage werden nun 4mal mit je etwa 5 ml 0,1%iger Dithizon-Chloroformlösung ausgeschüttelt. Der Extrakt wird in einem kleinen Kölbchen gesammelt und das Chloroform daraus abdestilliert. Den Rückstand bringt man in eine Platinschale, wäscht mit kleinen Mengen Chloroform nach und verascht vorsichtig unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure. Wenn die organische Substanz zerstört ist und keine Salpetersäure mehr weggeht, gibt man Wasser und einige Tropfen Salzsäure zu, erhitzt zum Sieden, kühlt ab und bringt auf 50 ml (Lösung A).

*Kupfer*: 25 ml dieser Lösung A, entsprechend 3 g Einwaage, werden mit einem Überschuß an Ammoniak versetzt, erhitzt und durch ein kleines Filter vom Eisenhydroxyd in einen NESSLER-Zylinder filtriert. Zum Filtrat gibt man 2 ml 0,1%iger wäßriger Natriumdiäthyldithiocarbamat-Lösung und vergleicht mit einer Standardkupfersulfat-Lösung, die 0,02 g Cu im Liter enthält.

*Zink*: Die beim Ausschütteln mit Dithizon-Chloroform erhaltene wäßrige Phase wird schwach ammoniakalisch gemacht und 4—5mal mit je 5 ml 0,1%iger Dithizon-Chloroformlösung ausgeschüttelt. Der Extrakt wird wie bei der Kupferbestimmung angegeben weiterbehandelt und die erhaltene Lösung auf 50 ml gebracht (Lösung B). 25 ml dieser Lösung, entsprechend 3 g Einwaage, versetzt man mit einigen Tropfen Salzsäure und 1 Tropfen 1%iger Kaliumeisen(II)-Cyanidlösung und vergleicht mit einer Standard-Zinksulfatlösung mit 0,05 g Zn im Liter.

*Blei*: Der Rest der Lösung B wird mit 1 g Ammoniumacetat versetzt und deutlich ammoniakalisch gemacht; dann gibt man 1 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung und anschließend 1 ml 1%iger Natriumsulfidlösung zu und vergleicht mit der Standardbleiacetat-Lösung, die 0,01 g Pb im Liter enthält. A. EICHLER.

**Bei der Bestimmung kleiner Mengen Zinn mit Dithiol (1-Methyl-3, 4-dimercaptobenzol) in Lebensmitteln** nach H. CHEFTEL, F. CUSTOT und M. NOWAK[1] wird die durch einen feinen, sich nicht absetzenden Niederschlag entstehende Färbung (im gestreuten Licht) ausgewertet. Störende Metalle wie Eisen und Kupfer werden vorher durch Dithizon entfernt. Hierbei wird Zinn, soweit es in vierwertigem Zustand vorliegt, nicht erfaßt. Nach Reduktion mit Thioglykolsäure erfolgt die Umsetzung mit dem genannten Reagens.

10—20 g Substanz werden mit Salpeter-Schwefelsäure naß verascht, wobei nicht mehr als 4 ml Schwefelsäure zugesetzt und portionsweise je 5 ml Salpetersäure nachgefüllt werden. Die Salpetersäure raucht man in üblicher Weise ab. Der Rückstand wird in einen Kolben übergeführt, der so bemessen ist, daß 10 ml der Lösung etwa 15—70 $\gamma$ Zinn entsprechen. Diese 10 ml werden in einem Scheidetrichter mit 4 ml Dithizonlösung (20,0 mg in 1,00 g Tetrachlorkohlenstoff) 3 min geschüttelt. Die Behandlung wird gegebenenfalls mit neuer Dithizonlösung fortgesetzt, bis diese nicht mehr verfärbt wird. Die wäßrige Schicht wird zur Reduktion

[1] Bull. Soc. chim. France **1949**, 441.

des vierwertigen Zinns mit 2—3 Tropfen Thioglykolsäure versetzt und 5 –10 min stehengelassen. Man überführt einen aliquoten Teil (etwa 7,5—35 mg enthaltend) in ein Reagensglas, füllt mit bidestilliertem Wasser auf 5 ml auf und stellt das Glas in ein Wasserbad von 90° 3 min lang und setzt dann 1—3 Tropfen des Reagenses (0,1 g Dithiol, 0,3 g Thioglykolsäure und 0,5 g NaOH in 50 g bidestilliertem Wasser gelöst; mindestens 48 Std vorher bereiten) zu. Man bestimmt den Zinngehalt an Hand einer Vergleichsreihe, die man sich mit Hilfe einer reinen Zinnlösung hergestellt hat und die von 7,5 $\gamma$ zu 45 $\gamma$ in Abständen von jeweils 2,5 $\gamma$ aufsteigt. Die Genauigkeit der Methode läßt sich durch Verwendung eines Photometers steigern.

L. Acker.

## 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

**Literatur.** K. Paech: *Biochemie und Physiologie der sekundären Pflanzenstoffe.* IX, 268 Seiten mit 18 Abbildungen. I. Band, 2. Teil des Lehrbuches der Pflanzenphysiologie. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950. Preis Ganzleinen DM 26,70.

Die Bezeichnung „sekundäre Pflanzenstoffe" soll andeuten, daß sie durch Prozesse entstehen, die nicht jedem Zellplasma eigen sind. Man kann auch Kohlenhydrate, Aminosäuren und Eiweiß als das primäre Bau- und Betriebsmaterial der Zellen auffassen, das erst sekundär in alle übrigen Pflanzenstoffe umgewandelt wird. Allerdings kann eine scharfe Grenze zwischen primären und sekundären Verbindungen nicht gezogen werden. Zu den sekundären Pflanzenstoffen gehören so wichtige technische Produkte wie Kautschuk, Harze, ätherische Öle, Gerbstoffe, Farbstoffe, Alkaloide usw. Der Autor erstrebt im Gegensatz zu anderen Darstellungen, den Aufbau dieser wichtigen Produkte in den Stoffwechsel der Zelle einzuordnen und sie damit in ein System einzufügen, das ihrer natürlichen Verwandtschaft entspricht. Zu diesem Zweck werden zunächst die allgemeinen Formen des Stoffwechsels besprochen, daran schließen sich die speziellen Kapitel über die Bildung der niederen Carbonsäuren, den Fettstoffwechsel, die Entstehung der Terpenverbindungen, der stickstofffreien aromatischen Verbindungen und der stickstoffhaltigen sekundären Pflanzenverbindungen wie z. B. Alkaloide, Senföle usw. Das Buch wendet sich naturgemäß an den Pflanzenphysiologen, doch werden es auch Lebensmittelchemiker, Pharmazeuten und technische Chemiker mit Nutzen verwenden. Analytische Fragen werden nur vereinzelt erwähnt. Angenehm empfunden wird die flüssige klare Darstellung; hingewiesen sei auch auf die umfangreiche Wiedergabe der herangezogenen Literatur. Den in Frage kommenden Lesern wird das Buch willkommen sein.

A. Gehring.

**Einen modifizierten Orsat-Apparat,** mit dessen Hilfe man Äthan im Koksofengas auf 0,1 bis 0,2 Volum % genau bestimmen kann, beschreiben H. W. Deinum und J. W. Dam[1]. Der Apparat hat 2 getrennte, elektrisch heizbare, mit Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsöfen. In einem wird

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 501 (1948).

Wasserstoff bei 270°, im anderen werden sodann Methan und Äthan bei 800° verbrannt. Zuvor werden in üblicher Weise aus dem Gase Kohlendioxyd, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Kohlenmonoxyd durch Absorption entfernt. Die Kontraktion nach der ersten Verbrennung entspricht dem Wasserstoff, die Volumzunahme nach der zweiten Verbrennung dem Äthan. Das Methan ergibt sich, nachdem das bei der Verbrennung gebildete $CO_2$ durch KOH absorbiert wurde, als Differenz $CO_2 - 2C_2H_6$. Um möglichst genaue Ergebnisse zu erzielen, benutzt man als Sperrflüssigkeit Quecksilber, am besten unter Verwendung der Apparatur von L. J. Etgecombe[1]. Die Verbrennungstemperatur soll in keinem Teil des zweiten Ofens unter 800° liegen, damit nicht $CO_2$ von CuO absorbiert wird. Die Abweichungen von den Gasgesetzen werden mit sinkendem Partialdruck der Gase kleiner. Deswegen verdünnt man die Kohlenwasserstoffe vor der Verbrennung zweckmäßig mit Stickstoff. R. Lang.

**Zur Bestimmung von Butadien in Gegenwart großer Mengen von Isobutylen** empfiehlt W. Roman[2], das Gas zuerst wiederholt durch Schwefelsäure von 50 Vol% $H_2SO_4$ zu leiten, wodurch etwa 70% des Isobutylens aus der Gasmischung entfernt werden. Das Restgas bringt man durch Luft auf sein ursprüngliches Volumen und absorbiert das Butadien mittels Maleinsäureanhydrid. Nach 3—5maligem Durchleiten des Gases ist die Absorption des Butadiens vollständig. Während der Gasabsorptionen sollen die Druckänderungen möglichst klein gehalten werden. 5—15% Butadien lassen sich mit einer Genauigkeit von ½—1% bestimmen. R. Lang.

**Zur Festlegung der Genauigkeit und der Fehlergrenzen bei der Analyse leichter Kohlenwasserstoffmischungen** veröffentlichen C. E. Starr, jr. und Trent Lane[3] die Ergebnisse einer Versuchsarbeit, die im Auftrage des „*Rubber Reserve Committee on Butadiene Specifications and Methods of Analysis*" in 70 amerikanischen Laboratorien ausgeführt wurde. Von den gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen $C_3$—$C_5$, einschließlich Butadien, wurden Standardmischungen, in denen jeder Kohlenwasserstoff in sehr verschiedenen Konzentrationen vorkam, einheitlich hergestellt. Die Einzelwerte („Synthesewerte") waren bekannt mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,05%, bezogen auf die Mischung. Insgesamt 8000 Analysen wurden zum Vergleich verschiedener Methoden ausgeführt. Fragliche Werte wurden nach dem Prinzip von Pierce und Chauvenet, modifiziert von Jeffreys[4], ausgeschieden. Als Maß der absoluten Genauigkeit diente für jede Komponente einer Mischung die Differenz des arithmetischen Mittels der Analysenwerte gegen den „Synthesewert", während ein Durchschnittswert der Abweichungen vom Analysen-

[1] Fuel in Science and Practice XXV, Nr. 6, 163 (1946).
[2] Analytica Chimica Acta **2**, 552 (1948).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 572 (1949).
[4] Proc. Roy. Soc. (London) **138** A, 48 (1932).

mittel die Streuung kennzeichnete. Von jeder Komponente wurde weiterhin der Durchschnitt der so ermittelten Werte für Genauigkeit und Streuung als Mittelwert über alle Mischungen berechnet, in denen die Komponente enthalten war. Die Gaussssche Verteilungsfunktion lag diesen Berechnungen zu Grunde. Übersichtliche Tabellen stellen die Ergebnisse dar, und ausführlichere Veröffentlichungen in Buchform werden angekündigt.

Die Hauptergebnisse sind folgende: 1. Das Massenspektrometer eignet sich am besten für die Bestimmung einzelner Paraffinkohlenwasserstoffe, der Gesamt-Butylene und des Butadiens in hohen Konzentrationen. 2. Die Ultraviolett-Absorption wird empfohlen für die Bestimmung von Butadien in kleinen Konzentrationen. 3. Die Ultrarot-Spektren erfassen am besten das Isobutylen und die n-Butylene. 4. Die Tieftemperatur-Fraktionierung (vorteilhaft mit leichtsiedendem Zusatz [„*antecedent*"]) und die Massenspektrometer-Methoden eignen sich mit gleicher Genauigkeit für die Bestimmung der Gesamtsummen $C_3$, $C_4$ und $C_5$. 5. Die Destillation ist als Vorbereitung nicht zu umgehen, wenn die Ultrarot-Methode auf die einzelnen Butylene angewandt werden soll. 6. Chemische Methoden [Chlorwasserstoffanlagerung, Absorption in Schwefelsäure, Quecksilber(I)- oder Silbernitratlösung, für Butadien: Geschmolzenes Maleinsäureanhydrid] eignen sich, wenn überhaupt, in gewissem Maße für die Bestimmung definierter Olefine. Für die Bestimmung der Gesamtsumme der Ungesättigten haben die chemischen Methoden den Vorteil schneller Ausführbarkeit.

Allgemein kann mit den vorgenannten Methoden in der Bestimmung der meisten leichten Kohlenwasserstoffbestandteile von Gasmischungen eine Genauigkeit von 0,3 Mol% bei einer mittleren Streuung von ebenfalls 0,3 Mol% erreicht werden. Weiterhin verbesserte Ergebnisse werden in Aussicht gestellt. W. Schmieden.

**Eine neue Halbmikromethode zur Schwefelbestimmung in Gußeisenproben** wird von A. T. Černyj und K. V. Podojnikova[1] beschrieben. Die Methode besteht im Erhitzen der Gußeisenprobe mit einem Gemisch aus Oxalsäure und metallischem Calcium in einem glasierten Porzellanrohr im $CO_2$-Strom. Dabei wird der Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt, welcher nach Absorption in Form von CdS und ZnS jodometrisch bestimmt wird.

0,5 g fein zerkleinertes Gußeisen werden mit 3 g Oxalsäure und 2 g Calciumspänen verrieben. Das Gemisch wird in ein Quarz- oder Porzellanschiffchen übergeführt und in ein auf 750—800° erhitztes Porzellanrohr gebracht. Diese Temperatur wird während der Arbeit beibehalten. Das eine Rohrende ist mit der $CO_2$-Quelle verbunden, das andere Ende mit einer Waschflasche mit heißem Wasser und 2 Absorptionsgefäßen mit Cadmium- und Zinkacetatlösungen. Das Glühen dauert 10 min. Die Methode wurde mit Spiegel- und Gußeisenproben mit verschiedenem Schwefelgehalt überprüft. Der relative Versuchsfehler schwankt in den Grenzen von — 2 bis + 4%. A. Trofimow.

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **7**, 849 (1949).

**Die Bestimmung des Schwefels in festen Brennstoffen** wurde von J. Hamaker[1] nach drei Methoden untersucht, und zwar nach der bekannten von Eschka, nach der Methode von H. A. J. Pieters und C. Popelier[2] sowie nach einer vom Verfasser abgewandelten Methode von J. M. Hambersin[3]. Die Methode von Pieters und Popelier einerseits und die von Hambersin andererseits beruhen auf der Verbrennung der Brennstoffprobe in Sauerstoff unter Auffangen des $SO_2$, Oxydation desselben zu $SO_3$ in 3%iger $H_2O_2$-Lösung und Titration der gebildeten Schwefelsäure mit 0,1 n NaOH-Lösung bei Gegenwart von Methylrot als Indikator. Diese beiden Methoden unterscheiden sich lediglich dadurch, daß nach der Methode von Hambersin der Brennstoff mit $Ca(H_2PO_4)_2$ gemischt wird. Der Zusatz von $Ca(H_2PO_4)_2$ soll die besonders in alkalischen Brennstoffaschen gegebenenfalls sich bildenden Sulfate ($CaSO_4$) zersetzen und das sonst in der Asche zurückgehaltene $SO_3$ austreiben.

Bei den beiden Methoden, die experimentell einfacher auszuführen sind als die Methode nach Eschka, wird die in ein Porzellanschiffchen eingewogene Substanz (etwa 1 g) in einem Quarzrohr bei Rotglut (bzw. bis 1000°) im Sauerstoffstrom verbrannt. Hinter dem Schiffchen befindet sich in dem Verbrennungsrohr noch eine Schicht aus Quarzscherben (oder Quarzwolle), die erhitzt wird, bevor das Schiffchen mit der Substanz in das Rohr eingebracht wird. Als Absorptionsgefäße dienen am besten zwei Intensiv-Waschflaschen mit Glasfritte einer Porenweite 90—150 $\mu$ (Jena Q 1). Die Absorptionsflüssigkeit besteht aus 50 ml einer 3% igen $H_2O_2$-Lösung, die mit 0,1 n Natronlauge neutralisiert ist (Methylrot). Die Geschwindigkeit des $O_2$-Stromes, der vor dem Einleiten in das Quarzrohr in Waschflaschen mit 30% iger KOH-Lösung gewaschen wird, soll 6—10 Blasen pro Sekunde betragen. Das Schiffchen mit dem Brennstoff wird zu Beginn der Bestimmung mit kleiner Flamme erhitzt, bis der Brennstoff gut brennt. Wenn alles verbrannt ist, wird mit stärkerer Flamme erhitzt und das Schiffchen mit der Asche ausgeglüht. Das Absorptionsgefäß bzw. die Intensivwaschflaschen werden 3mal mit 50 ml $H_2O$ ausgespült und die Flüssigkeit wird nach Vertreiben der Kohlensäure mit 0,1 n NaOH-Lösung (Methylrot) titriert. Bei der Methode nach Hambersin wird der Brennstoff mit etwa 1 g $Ca(H_2PO_4)_2$ innig vermischt. Der Schwefelgehalt des $Ca(H_2PO_4)_2$ wird in besonderer Einwaage durch Blindversuche gravimetrisch ermittelt und er ist bei der Titration zu berücksichtigen.

Es wurden verschiedene Steinkohlen, Koks, Petrolkoks und Braunkohle untersucht. Darunter befanden sich auch Brennstoffe mit hohem und niedrigem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, mit viel und wenig Asche, mit hohem Gehalt an Pyritschwefel und an organischem Schwefel sowie an Ca $CO_3$ in der Asche.

Aus den Analysen ergibt sich, daß die nach Pieters und Popelier sowie nach Hambersin erhaltenen Werte für den Schwefelgehalt zum Teil wenig unter (zum Teil auch über) den nach Eschka erhaltenen liegen, doch kann von einer systematischen Abweichung nicht die Rede sein. Für Handel und Technik sind die Unterschiede in den Ergebnissen zwischen der Methode von Eschka und der von Hambersin ohne Belang. Der Vorteil in der Methode von Hambersin liegt noch darin, daß sie

[1] Chem. Weekbl. **45**, 364 (1949).
[2] Chem. Weekbl. **41**, 27 (1945).
[3] Ind. Chim. Belg. **10**, 3, 181 (1939).

schneller ausgeführt werden kann und daß nach ihr auch außer festen Brennstoffen noch Öle untersucht werden können.

F. Meyer-Wildhagen.

**Die potentiometrische Analyse im Laboratorium der Stahl- und Eisenindustrie** ist nach O. Niezoldi[1] der photometrischen Analyse in vielen Fällen überlegen. Bei der *Nickel- und Chrombestimmung in ECN-Stählen* hat die potentiometrische Methodik nicht nur bei Einzelbestimmungen sondern auch für Serienanalysen Vorteile, da ein Analytiker mit ihrer Hilfe in der Lage ist, im Laufe von 8 Std 50 Ni- oder 50 Cr-Bestimmungen im Stahl von der Einwaage bis zur Abgabe des Ergebnisses bequem durchzuführen. Man kann ein Gerät beliebigen Typs verwenden; als Elektroden eignen sich die Kombinationen *Silberjodid-Platin* für die Ni-Bestimmung, bzw. *Kalomel-Platin* für die Cr-Bestimmung. Für schnelle Serienanalysen wird auf die Wichtigkeit einer guten automatischen Bürette hingewiesen, die viel Zeit des Nachfüllens zu ersparen vermag. Es werden folgende Vorschriften mitgeteilt:

A. *Ni-Bestimmung.* 1 g Späne werden in einem 500 ml-Philippsbecher in 30 ml Salpetersäure (1,2) gelöst. Nach Verkochen der Stickoxyde verdünnt man mit Wasser auf 150 ml, gibt 15 ml Weinsäurelösung (Konzentration nicht angegeben, R. Kl.) und 50 ml konz. Ammoniak zu und läßt erkalten. Nach dem Abkühlen wird das Elektrodenpaar in die Lösung gebracht, wobei die Silberjodidelektrode an den Minuspol, die Platinelektrode an den Pluspol des Geräts angeschlossen wird. Man titriert unter ständigem Umschütteln mit 0,1 n Kaliumcyanidlösung, deren Titer mit „Normalstahl" (z. B. des Materialprüfungsamtes, Berlin-Dahlem) gestellt ist. Nach zunächst langsamer Zeigerbewegung wird das Ende der Titration durch einen deutlichen Potentialsprung angezeigt.

Von *Roh- und Gußeisen* löst man 2 g in 50 ml Schwefelsäure (15%ig), oxydiert mit etwa 5 ml konzentrierter Salpetersäure und filtriert nach dem Verdünnen mit Wasser auf etwa 100 ml den Graphit ab. Nach mehrmaligem Auswaschen des Filters versetzt man das Filtrat mit 50 ml Weinsäurelösung und 60 ml konzentriertem Ammoniak und verfährt weiter wie angegeben.

*Bemerkungen.* 1. Der Silberjodidbelag der Elektrode muß unbeschädigt sein, andernfalls durch frisches Aufschmelzen von reinstem Silberjodid (aus einem kleinen Nickellöffel) erneuert werden.

2. Nach längerem Gebrauch „vergiftete" Elektroden bedingen ein vorzeitiges Kriechen des Potentials und hierdurch verwischte Potentialsprünge. Abhilfe durch Baden in konzentrierter Salzsäure mit nachfolgendem Ausglühen.

3. Ein Kupfergehalt des Stahles kann durch Eigenverbrauch von Cyanid höchstens einen dem halben Prozentwert entsprechenden Nickelgehalt vortäuschen (0,1% Cu etwa: 0,05% Ni). Auch dieser kleine Fehlerbetrag wird dadurch kompensiert, daß im „Normalstahl" ebensolche Kupfergehalte vorzuliegen pflegen.

B. *Cr-Bestimmung.* 1 g Späne werden in einem 600 ml-Becherglas (Jena), dessen Boden einen Siedestein eingeschmolzen enthält, in 50 ml 15%iger Schwefelsäure gelöst. Man oxydiert mit einigen Millilitern konzentrierter Salpetersäure, verkocht die Stickoxyde, verdünnt mit Wasser auf etwa 200 ml und fügt 50 ml 0,02 n Silbernitrat- und 35 ml Ammoniumpersulfatlösung (Konzentration?) hinzu. Nach dem Verkochen des überschüssigen Persulfats wird die entstandene

[1] Arch. Metallkde. **3**, 309 (1949).

Übermangansäure durch langsames, gegen Ende besonders vorsichtiges Zugeben einer 0,1 n Natriumoxalatlösung in der Hitze zerstört. Nach Erreichen eines rein gelben Farbtones wird ein weiterer Überschuß von etwa 1 ml Oxalatlösung hinzugefügt. Man kühlt ab und bringt das Elektrodenpaar Platin-Kalomel in die Lösung, wobei die Pt-Elektrode als Pluspol, die Kalomelelektrode als Minuspol zu schalten ist. Man titriert unter Umschütteln mit 0,1 normaler, auf „Normalstahl" gestellter Eisen(II)-sulfatlösung, und zwar auf den deutlich erkennbaren Sprung. R. Klockmann.

**Die qualitative Analyse von Kunststoffen** beschreibt R. Pallaud[1]. Die geschlossene Übersicht soll in Kürze wiedergegeben werden. In der Voruntersuchung sind Röntgenstrahlen, Dichtebestimmungen und Fluorescenz heranzuziehen. Chemisch führt man eine qualitative Elementaranalyse, eine trockne Destillation und die Bestimmung der Verseifungszahl durch. Die Proben prüft man nach Lassaigne auf N, S, P und Cl. Die trockne Destillation nimmt man zweckmäßig in Stickstoff vor. Hierbei entstehen aus Polymeren Monomere. Polystyrol liefert Styrol. Phthalsäureharze geben durch Sublimation Phthalsäureanhydrid. Nitrocellulose spaltet Stickoxyde ab, chlorierte Substanzen liefern Salzsäure, Polysulfide Schwefelwasserstoff. Die Verseifungszahl ermittelt man in üblicher Weise, bei unvollständiger Verseifung benutzt man Kaliumäthylglykolat. Analytisch sind 2 Gruppen zu unterscheiden: Stoffe, die nur C, H und O enthalten sowie Stoffe, die außerdem N, S und P aufweisen.

*I. Stoffgruppe:*

*1. Produkte, die nur C und H enthalten:* VZ $\leqq$ 20. Hierher gehören natürlicher und synthetischer *Kautschuk*, *Polystyrol*. Charakteristische Derivate: Dibromstyrol, F. 74° C. Oxydation des Styrols mit verdünnter Salpetersäure bei 70° C ergibt Benzoesäure, F. 121° C. Zur ferneren Identifizierung Amid, (F. 130° C), Anilid (F. 150° C) und p-Toluidid (F. 172° C).

*2. Produkte mit C, H und O: Polyvinylalkohol* ist wasserlöslich, alkoholunlöslich. Wäßrige Lösung Blaufärbung mit Jod, Viscositätserhöhung mit Natriumborat. *Cellulose* gibt die bekannten Reaktionen. *Methylcellulose* in kaltem Wasser löslich, in warmem unlöslich. Molisch-Reaktion positiv. Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel. *Äthylcellulose* unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln, Zeisel. *Benzylcellulose:* Isolierung des Benzylacetats mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, Verseifung, Oxydation des Benzylalkohols zu Benzoesäure. *Polyvinylester:* Blau- oder Grünfärbung durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Glatte Verseifung zu Polyvinylalkohol. *Kumaronharze:* Trockne Destillation bei 300° C gibt Kumaron (F. 67° C, Kp. 290° C). *Polyvinylacetat:* Unangreifbar durch Kali- oder Natronlauge, 25%ige Schwefelsäure zersetzt beim Kochen in Aldehyd und Polyvinylalkohol. *Cyclohexanon-Formaldehyd-Harz:* unverseifbar, Morawski-Reaktion gibt dauernde Färbung. *Phenol-(Kresol-)Formaldehyd-Harz:* In Mehrzahl der Fälle rote Farbstoffe durch Kupplung mit Diazo-p-nitranilin nach Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge. Phenolharze liefern bei Oxydation mit Chromsäuregemisch $CO_2$ und Wasser, Kresolharze Essigsäure. Harze vom Typus *Phenol-Colophan* bzw. *-Glycerin(ester)* geben Verseifungszahl. Morawski-Reaktion positiv.

[1] Chim. anal. **32**, 14 (1949).

*3. Produkte mit einer VZ = 20—200: Phenol-Formaldehyd-Harze:* VZ = 140 bis 160. Schwierige Verseifung. Nachweis des Phenols wie oben. Phenol-Formaldehyd-Colophan geben Phenol- und MORAWSKI-Reaktion. *Colophan-Glycerin-Harz:* keine Phenol-Reaktion, Reaktion auf Glycerin und Colophan.

*4. Produkte mit einer VZ > 200: Celluloseacetat, -propionat, -butyrat:* Verseifung mit alkoholischer Kalilauge. Identifizierung der abdestillierten Säure. Polyvinylalkohol (Ester der Essig-, Propion- und Buttersäure): Blaufärbung durch Essigsäureanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure. Nach Verseifung Kennzeichnung des Polyvinylalkohols. Destillation und Bestimmung der Säure. *Ester der Polymetacrylsäure:* Destillation ergibt das Monomere von charakteristischem Geruch. Reduktion mit Zinkstaub ergibt Isobuttersäure (Geruch). *Phthalsäure-Glycerinester:* Trockne Destillation liefert weißes Sublimat von Phthalsäure, als Fluorescein identifizierbar. Verseifung gibt Phthalat. Alkohol ist nach Isolierung festzustellen. *Phthalsäureharze, Fettsäure-Glycerin:* Verseifung; Identifizierung der Fettsäuren durch SZ, JZ sowie Amide, Anilide usw. *Colophan-Maleinsäure-Glycerin-Harze:* Schwache MORAWSKI-Reaktion, VZ sehr hoch (mit Äthylglykolat).

*II. Stoffgruppe:*

*1. N-haltige Substanzen: Nitrocellulose:* dunkelgelbe Fluorescenz, Nachweis von Salpetersäure nach Verseifung. Unterscheidung verschiedener Arten durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol, Äther und Aceton. *Harnstoff-Formaldehyd-Harze:* Bei trockner Destillation alkalisch reagierende Dämpfe, Blausäure-Bildung, beim Brennen Geruch nach verbranntem Horn. Nachweis von Formaldehyd nach Behandlung mit 25% iger Schwefelsäure. Ammoniak- und Methylamin-Entwicklung beim Kochen mit Lauge. *Anilin-Formaldehyd-Harze:* Anilindämpfe bei trockner Destillation. In schwefelsaurer Lösung Diazotierung und Kupplung mit R-Säure.

*2. Cl-haltige Produkte: Chlorkautschuk* 63%, *Chlorvinyl* 53—55%, *chloriertes Chlorvinyl* 64—65% Chlor.

*3. S-haltige Produkte:* Schwefelwasserstoffentwicklung, Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln und Nitrobenzol.

*4. Produkte mit C, H, S, N: Thioharnstoff-Formaldehyd-Harze:* Reaktion mit Kupfersalzen und Kaliumeisen(III)-cyanid. *Sulfamid-Formaldehyd-Harze:* Verseifung ergibt leicht identifizierbare Verbindungen.

*5. Produkte mit N, S, P: Galalith, Horn usw.:* Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL. Nachweis von Tricresylphosphat (Extraktion vor der Analyse mit Petroläther). H. FREYTAG.

**Eine einfache Schnellmethode zur Chlorbestimmung in Polyvinylchlorid** beschreiben A. TRIBOT und R. SIMON[1]. Sie beruht darauf, daß die Polyvinylchloride bei höheren Temperaturen ihr Chlor quantitativ in Form von Chlorwasserstoff abspalten. Die Dämpfe werden in Wasser eingeleitet, die Salzsäure wird mit Natronlauge titriert.

In einem Pyrexröhrchen von 15 cm Länge und 5—6 mm innerem Durchmesser wiegt man 0,30 g Polyvinylchlorid ab. Über der Flamme wird dann das freie Ende zu einer etwa 20 cm langen Capillare ausgezogen und bis zum Winkel von 60° zum Hauptteil abgebogen. An der Knickstelle wird das Röhrchen an einer Eisendrahtschlinge aufgehängt und die Capillare in ein Becherglas mit 200 ml destilliertem Wasser gesteckt. Nun erhitzt man die Probe mit dem BUNSEN-Brenner mit steigender Temperatur, wobei eine zu stürmische Entwicklung der Dämpfe und

[1] Chim. anal. **32**, 31 (1950).

Mitreißen des Inhalts in die Capillare vermieden werden muß. Die verkohlte Substanz muß ganz zur Trockene gebracht werden, was etwa 15—20 min erfordert. Man titriert die übergegangene Säure im Becherglas mit 0,5 n Natronlauge. Die Werte liegen im Durchschnitt um etwa 0,3% höher als die argentometrisch bestimmten und um 0,5% höher als die mit der CARIUS-Methode gewonnenen.

H. ZELLNER.

**Zur Analyse von Nylon und verwandten Polymeren** geeignete Verfahren beschreiben M. CLASPER und J. HASLAM[1]. Die Produkte werden zunächst hydrolysiert, wozu sich Kochen am Rückfluß mit 7 gew.%iger Salzsäure während 20 Std am geeignetsten erwies. Aus der Hydrolysenlösung werden durch 6stündige Extraktion mit Äther die Säuren gewonnen. Ein geeignetes Laboratoriumsgerät für diese Extraktion ist ausführlich beschrieben. Der Äther-Extrakt wird zur Trockne eingedampft und ergibt die Säuren, während die Amine durch Eindampfen der extrahierten Lösung als Hydrochloride gewonnen werden.

Auf diese Weise wurden in Nylon „66" 63% *Adipinsäure* (charakterisiert durch Schmelzpunkt und Äquivalentgewicht) gegen theoretisch 64,6% gefunden sowie 81% *Hexamethylendiamin-Hydrochlorid* (charakterisiert durch Schmelzpunkt und Chlorgehalt) gegen theoretisch 83,6%. Die Werte der Elementaranalyse zeigen gleichzeitig, daß bei der Kondensation nicht ganz die theoretische Menge Wasser ausgetreten ist. Bei Nylon „610", das statt Adipinsäure *Sebacinsäure* enthält, mußte die Hydrolyse auf 40 Std ausgedehnt werden. Nylon „610"-Schnitzel wurden aus m-Kresol mit Methanol umgefällt, weil sonst keine befriedigende Hydrolyse zu erreichen war. Bei Mischpolymerisaten aus Nylon „66" und „610" müssen in der Ätherlösung Adipin- und Sebacinsäure nebeneinander bestimmt werden. Dazu bedienten sich die Verfasser eines von BRANCKER angegebenen Verfahrens[2].

Zu 50 ml der wäßrigen Lösung der aus dem Ätherextrakt gewonnenen Säuren werden 35 ml Äther zugegeben und 30′ bei 20° geschüttelt. Darauf werden 25 ml der wäßrigen Schicht entnommen und mit Natronlauge titriert. Aus einer Eichkurve mit bekannten Mischungen kann darauf der Gehalt beider Säuren entnommen werden. Wird dann noch zusätzlich soviel Natronlauge zugegeben, daß die Gesamtmenge der Natronlauge der Adipinsäure äquivalent ist, so befindet sich diese vollständig in der wäßrigen Schicht und die Sebacinsäure in der Ätherschicht. Beide Säuren können auf diese Weise getrennt und — allerdings durch ihre Natriumsalze verunreinigt — gewonnen werden.

Nylon „6" — ein Polymerisationsprodukt des Caprolactams — ergibt bei der Säurehydrolyse nur etwa 2,5% ätherlösliche Anteile und 138 bis 140% ε-Amino-Capronsäure-Hydrochlorid. Um den Anteil an Nylon „6" in Mischpolymerisaten festzustellen, ist deshalb eine Trennung der Aminhydrochloride notwendig. Ein vollkommen befriedigendes Verfahren dafür wurde noch nicht gefunden. Als aussichtsreich werden betrachtet: Konduktometrische Titration, Trennung an Ionen-Austauschern oder Ausfällung des Hexamethylendiamins mit Aceton aus der alkoholischen

[1] Analyst (London) **74**, 224 (1949).

[2] BRANCKER, A. V.: J. Soc. Chem. Ind. **66**, 453 (1947).

Lösung beider Amine. Eine weitere Komplikation ergibt sich bei Nylon-Typen, die mit Formaldehyd behandelt sind. In diesen kann der freie Formaldehyd nach Lösen in 75%igem Äthylalkohol bei 60° durch Umsetzen mit Natriumsulfit und anschließende Titration mit Salzsäure bestimmt werden und der Gesamt-Formaldehyd auf entsprechende Weise nach Behandeln der Probe mit verdünnter Schwefelsäure bei 60°.

In einer Tabelle werden die Ergebnisse an verschiedenen Nylon-Proben (reine und Mischpolymerisate) zusammengestellt und zum Schluß kurz auf einige praktische Beispiele eingegangen. In einem Anhang finden sich Ultrarot-Absorptionsspektren von vier verschiedenen Nylonproben.

H. Haas.

**Für die Mikrobestimmung von 2,3-Butandiol, Acetoin und Diacetyl,** die nebeneinander bei der Butandiol-Gärung auftreten, arbeitete M. Hooreman[1] colorimetrische Methoden aus. Die Bestimmung der Verbindungen läuft in allen Fällen auf eine Überführung in Dimethylglyoxim hinaus, das in Form des Nickel(IV)-Komplexes colorimetriert wird[2].

Zur Bestimmung von Dimethylglyoxim gibt man in einen Kolben von 20 ml Inhalt 10 ml einer Lösung, die 120—600 $\mu$g Dimethylglyoxim enthält, fügt 1 ml einer 6% igen Hydroxylaminhydrochlorid in Wasser hinzu; außerdem werden 0,5 ml einer 60% igen Lösung von Ammoniumacetat in Wasser und 0,5 ml Jodid-Stärkelösung als Indikator (Lösung mit 1,5% lösliche Stärke, 0,3% KJ und 20% KCl) gegeben. Dann läßt man aus einer Bürette Bromwasser (Lösung von 6% KBr und 6% Br in Wasser) bis zur Blaufärbung zufließen, dann nur tropfenweise unter Schütteln, bis die Farbe von blau nach hellgelb umgeschlagen hat. Sodann gibt man 0,5 ml einer Lösung von 2% $NiCl_2 . 6 H_2O$ in Wasser und 1 ml einer 25% igen $NH_3$-Lösung (entsprechend 12 N) hinzu, füllt auf 20 ml auf und colorimetriert mit Blaufilter (Wellenlänge 350 m$\mu$ und 550 m$\mu$).

Zur Mikrobestimmung des *Diacetyls* in der Gärungsflüssigkeit destilliert man es aus 20—50 ml Lösung (enthaltend 90—450 $\mu$g Diacetyl) in eine Vorlage, die 1 ml einer 6% igen Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung enthält; das Destillat wird 15 min im Wasserbad zur Umwandlung in Dimethylgiyoxim erhitzt. Die Bestimmung des Dimethylglyoxims erfolgt wie angegeben.

Zur Bestimmung von *Acetoin* wird dieses durch Eisenchlorid in Gegenwart von Schwefelsäure und Ferrosulfat in Diacetyl übergeführt, welches man nach der Destillationsmethode bestimmt. *2,3-Butandiol* wird durch Erhitzen mit Bromwasser im zugeschmolzenen Rohr in Acetoin übergeführt, das wie angegeben weiter behandelt wird.

Durch die beschriebenen Verfahren können Diacetyl und Acetoin in Mengen von etwa 90—450 $\mu$g auf 1% genau bestimmt werden, die Butandiol-Bestimmung ist in Mengen von 100—500 $\mu$g auf etwa 3% genau durchzuführen. Die Bestimmungen werden selbst durch die 1000fache Menge von Glucose, Glycerin usw. nicht beeinträchtigt.

E. Baertich.

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 606 (1949).

[2] Vgl. dazu diese Z. **128**, 354 (1948) (D. Refer.).

## 3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

**Über eine neue Methode zur Bestimmung von Athranilsäuremethylester und Indol** in ätherischen Ölen berichtet A. Maurel[1]. Die bisherigen Verfahren erforderten verhältnismäßig große Mengen an teurem Untersuchungsmaterial, das neue colorimetrische Verfahren verlangt für beide Bestimmungen eine sehr kleine Menge.

*Ausführung:* 2 g des ätherischen Öls werden mit 10 ml 40% igem Äthylalkohol 10 min im Kolben mechanisch geschüttelt. Die gebildete stabile Emulsion wird durch Zentrifugieren (5000 U/min) zerstört. Die klare alkoholische Flüssigkeit wird abpipettiert und der Vorgang nach Abspülen mit einigen ml Alkohol wiederholt. Die alkoholischen Lösungen vereinigt man im 50 ml-Meßkolben. Zeigt sich noch eine leichte Opalescenz, so setzt man noch 1—2 ml 95% igen Alkohol zu, wodurch sie beseitigt wird, und füllt mit 40% igem Alkohol zur Marke auf. 5 ml dieser Stammlösung werden durch Zufügen von 1 ml einer 1% igen $NaNO_2$-Lösung und 1 ml Eisessig diazotiert. Nach 10 min setzt man 1 ml einer gesättigten ammoniakalischen R-Säure-Lösung zu, worauf eine orangerote Färbung sich entwickelt. Man colorimetriert gegen eine ebenso behandelte 0,007%igen Esterlösung in 40% igem Alkohol.

Zur Indolbestimmung verwendet man die gleiche Stammlösung, da durch die Extraktion mit Alkohol beide Bestandteile dem ätherischen Öl entzogen werden. Das Anthranilat stört jedoch, besonders in Gegenwart nur geringer Indolmengen, deren Ermittlung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (Ehrlich-Kovacs) erfolgt. Daher fügt man der Vergleichslösung mit Indol 1 : 100000 in 40% igem Alkohol genau die vorher gefundene Estermenge zu. Man nimmt zur Bestimmung 10 ml der Stammlösung, die mit 4 ml Ehrlich-Kovacs-Reagens versetzt werden. Man vergleicht nach 15 min mit der Standardlösung. H. Freytag.

**Als Thymianöl** dürfen nach der amerikanischen Definition (The National Formulary, 8. Aufl.) nur solche Öle bezeichnet werden, die nicht Carvacrol als phenolischen Hauptbestandteil enthalten. E. E. Langenau[2] gibt ein Verfahren an, das gestattet, in der phenolhaltigen Fraktion des Öles den Gehalt an Thymol aus dem Verhalten beim Abkühlen zu bestimmen.

Die Modellversuche werden an wohl definierten Präparaten durchgeführt. Mischungen der beiden Phenole, Thymol und Carvacrol werden hergestellt und einige Grade unter den Schmelzpunkt unterkühlt. Die Zugabe eines Impfkrystalls Thymol führt dann zur vollständigen Krystallisation und zum Temperaturanstieg zum wahren Schmelzpunkt. Zur Bestimmung werden in ein Gefäß (20 mm ⌀, 100 mm Länge) etwa 10 g der Phenole gebracht, ein Thermometer mit 0,1°-Einteilung wird hineingegeben und die Mischung solange vorsichtig erwärmt, bis alles geschmolzen ist und eine homogene Masse entsteht. Dies Gefäß wird nun mit einem Kühlmantel versehen (40 mm ⌀, 200 mm Länge) und in ein Wasserbad von bestimmter Temperatur getaucht. Die Masse in dem kleineren Gefäß kühlt sich langsam ab, bis die Temperatur des Wasserbades erreicht ist; dann wird ein Krystall Thymol zugegeben und gut gerührt, um eine schnelle Krystallisation der gesamten Masse herbeizuführen. Man rührt solange die Temperatur ansteigt; der höchste Wert ist der Erstarrungspunkt. Krystallisieren die abgetrennten Phenole bei Zimmertemperatur (20°) nach Zugabe des Impfkrystalls, so enthält das ursprüng-

[1] Chim. anal. **31**, 31 (1949).

[2] J. Amer. pharmaceut. Assoc. **38**, 261 (1949).

liche Öl mehr als 40% Thymol. Tritt dagegen die Krystallisation innerhalb 5 min bei 0° ein, so war der Gehalt an Thymol mehr als 20%. Die Methodik wurde von C. E. Sage und W. G. Dalton[1] übernommen. E. Baertich.

**Methoden zur Bestimmung freier Amino-Verbindungen,** die als Verunreinigungen von *Carbason* (p-Carbamido-phenylarsonsäure), *Glycarsamid* (Natrium-p-glycyl-aminophenyl-arsonat) und *Succinylsulfathiazol* anzusehen sind, beschreibt C. W. Ballard[2]. In der Britischen Pharmakopoe wurde ein solches Analysenverfahren bereits aufgenommen zur Bestimmung des freien Sulfathiazol im Succinylsulfathiazol[3]. Eines der vom Verfasser angegebenen Verfahren basiert auf dieser Vorschrift, die eine Kuppelung des diazotierten Amins mit N-Naphthyl-äthylendiamin vorsieht. Die andere Vorschrift stützt sich auf Arbeiten von Werner[4] und Morris[5] und beruht auf der Reaktion von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Aminen. Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung. Auf Grund seiner Untersuchungen schlägt Ballard die Ausführung der ersten Methode zur *Bestimmung des höchstzulässigen Gehalts an freien Aminen in Carbason- und Glycarsamid-Präparaten* vor, die auch für die Untersuchung von Succinylsulfathiazol anzuwenden sei, da die Vorschrift der B. P. nicht die optimalen Bedingungen für eine Bestimmung vorsieht.

Zu einer auf Zimmertemperatur abgekühlten Mischung von 25 ml 96%igem Alkohol, 12,5 ml n Salzsäure und 7 ml Wasser werden 0,02 g der zu untersuchenden Substanz in Pulverform hinzugegeben. Man schüttelt bis Lösung eingetreten ist, fügt 1,0 ml 0,25%ige Natriumnitritlösung hinzu, mischt und läßt 3 min stehen. Darauf versetzt man mit 2,5 ml 4%iger Amidosulfonsäurelösung — um den Überschuß an Nitrit zu zerstören — und mischt wiederum. Nach 4 min gibt man 1 ml einer 0,4%igen Lösung von N-Naphthyl-äthylendiaminhydrochlorid hinzu, mischt und verdünnt auf 50 ml. Dieser Ansatz dient zur Colorimetrie (Filter Ilford 605). Nach Abzug des Blindwertes wird aus einer Eichkurve, die man mit bekannten Lösungen von Arsanilsäure, bzw. Sulfathiazol erhält, der Gehalt an diesen Aminen abgelesen. — Eine Verseifung von Succinylsulfathiazol, Carbason und Glycarsamid tritt unter den gewählten Bedingungen nicht auf. K. Gaede.

**Über mikrochemische Reaktionen zur Identifizierung von Metopon (Methyldihydromorphinon)** und anderen Morphinderivaten berichten C. G. Farmilo und G. H. W. Lucas[6]. Zum Nachweis werden die funktionellen Gruppen der Verbindung benutzt. Metopon gibt eine positive Janovsky-Reaktion auf die Ketogruppe; diese kann zu einer alkoholischen OH-Gruppe reduziert werden, so daß das entstandene Methyldihydromorphin positive Sanchez-Reaktion liefert. Eine spezifische Reaktion wurde mit Nitroprussidnatrium und NaOH gefunden. Metopon gibt eine rote Färbung, während Dilaudid, Dicodid, Eucodal und Metha-

[1] Sage, C. E., u. W. G. Dalton: Perfumery Essent. Oil Record **15**, 345 (1924).
[2] J. Pharmacy **11**, 98 (1950).
[3] British Pharmacopoeia **1948**, S. 495.
[4] Lancet **236**, 18 (1939).
[5] Biochem. J. **35**, 952 (1941).
[6] J. Amer. pharmaceut. Assoc. **38**, 491 (1949).

don dies nicht tun. Mit einem modifizierten MARQUIS-Reagens erhält man spezifische Färbungen, die der Keton-Unterscheidung dienen können. Unterschiedliche Färbungen sind mit verschiedenen Kupplungspartnern zu erhalten. Triphenylmethan-Farbstoffe gewinnt man durch Kondensation der Phenol- und Phenyläther-Narcotica mit Benzaldehyd-Derivaten in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

Beispiele: 1. JANOVSKY-*Reaktion*: 1 Tropfen einer alkoholischen m-Dinitrobenzollösung (10:1) fügt man zur Alkaloidlösung (0,1 mg der festen Substanz), rührt gut durch und versetzt mit 1 Tropfen 20%ige Natronlauge. Man erhält charakteristische Farbänderungen:

Aceton: Blaupurpur — rotpurpur — braun,
Metopon: Hellviolett — dunkelpurpur — blau,
Dilaudid: Hellpurpur — gelb — gelbbraun,
Eucodal: Hellrotpurpur — gelbbraun — braun
Methadon: Langsam purpur — mittelpurpur — purpur.

2. *Reduktionsmethode:* Man löst 0,1 mg des festen Alkaloids in 5 Tropfen konz. Salzsäure, versetzt mit 2 Tropfen Wasser, gibt den Mikrotiegel auf das Wasserbad und fügt 0,25 g granuliertes Zink zu. Man erwärmt einige Minuten bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung, verdünnt stets mit soviel Wasser, daß das ursprüngliche Volumen erhalten bleibt, dekantiert dann in einen Tiegel und versetzt mit 2 Tropfen SANCHEZ-Reagens (0,3 mg Vanillin in 100 ml konz. Salzsäure). Metopon, Dilaudid, Dicodid, Eucodal bleiben farblos, mit Morphin, Methyldehydromorphin, Codein, Dihydromorphinon, Dihydrocodeinon, Hydroxydihydrocodeinon entstehen purpur bis violette Färbungen, die sehr rasch verblassen.

3. *Reaktion mit Nitroprussidnatrium:* Nach Extraktion und Verdampfung des Lösungsmittels im Porzellantiegel setzt man 1 Tropfen einer frisch bereiteten, wäßrigen 5%igen Nitroprussidnatriumlösung zu. Man vermischt bestens und setzt noch 1 Tropfen Natronlauge hinzu. Nach einigen Sekunden entsteht eine rote Färbung, die in etwa 5 min zu hellem Orangegelb verblaßt. 1 $\gamma$ Metopon kann noch nachgewiesen werden. Andere Morphinone und Codeinone sowie Methadon geben die Reaktion nicht.

4. *Reaktion mit diazotiertem Sulfanilsäureamid:* Man löst 0,01 g Sulfanilsäure-amid in 1 ml Wasser, fügt 4 Tropfen einer 1%igen Natriumnitritlösung und 5 Tropfen Salzsäure zu. Wenn Lösung und Diazotierung beendet sind, so gibt man 1 Tropfen Reagens zum festen oder gelösten Alkaloid. Metopon liefert nach Zugabe von 1 Tropfen wäßriger 20%iger Natronlauge karminrote Färbung. Andere Ketone zeigen unterscheidbare Färbungen von rot bis zu hellem Orange.

H. FREYTAG.

**Die Reaktionen zum Nachweis von Amidon** wurden von J. A. SCHULDINER[1] untersucht. Amidon ist 6-Dimethylamino-4,4-diphenyl-3-heptanon und ist als Ersatzmittel für Morphium unter den Bezeichnungen Methadon, Dolophin, Adanon, 10820 und AN-148 im Handel.

Für den *Mikronachweis* eignen sich die Reaktionen mit Chlorzinkjod-Lösung, Brom-Bromkaliumlösung, Jod-Jodkaliumlösung, gesättigter Quecksilber(II)-bromidlösung und dem MARMÉ-Reagens (Cadmiumjodid-Jodkaliumlösung). Mit allen diesen Reagenzien erhält man auf dem Objektträger charakteristische Mikrokrystallfällungen, die auch eine Unterscheidung zwischen Amidon und Morphin ermöglichen. In der Original-Arbeit sind die Reaktionsbilder wiedergegeben.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 298 (1949).

*Makrochemisch* unterscheidet sich Amidon von anderen Alkaloiden (Demerol, Morphin, Codein, Heroin, Cocain, Precain, Dionin, Narcein) durch den blauen Niederschlag mit 2%iger Lösung von Kobaltrhodanid, während die anderen Alkaloide keine Fällung geben. Mit konzentrierter Ammoniaklösung, 1%iger NaOH-Lösung, gesättigtem Kalkwasser gibt außer Amidon nur Cocain weiße Niederschläge. Unterscheidungen sind auch mit gesättigtem Bromwasser (Amidon gibt schweren gelben Niederschlag) und Mayers Reagens (schwerer gelblich-weißer Niederschlag bei Amidon) möglich. In einer Tabelle sind die Fällungsreaktionen von 12 Reagenzien mit den genannten Alkaloiden zusammengestellt. E. Baertich.

**Die photometrische Bestimmung von Codein, Thebain und Narcotin** in reiner Lösung beschreibt Erich Wegner[1].

*Ausführung: 1. Codein:* 3 ml seiner Lösung mit nicht mehr als 500 g versetzt man mit 0,5 ml Permanganatlösung (0,3% ig), nach genau 15 sec mit 0,5 ml einer frisch bereiteten 10% igen Eisen(II)-ammoniumsulfat-Lösung. Man setzt nach einigen Minuten 2 ml 15% ige Natronlauge zu, läßt das Gemisch 1 Std stehen, filtriert und gibt zu 3 ml des Filtrats 5 ml einer frisch bereiteten Mischung gleicher Teile Diazoreagens I und II (DAB. 6). Hierauf mißt man sofort die Intensität der roten Färbung gegen eine Blindprobe mittels Stufenphotometer (1 cm-Küvette und Filter S 50). In gleicher Weise wird eine Eichkurve gewonnen.

*2. Thebain:* Die Substanz wird in verdünnter Schwefelsäure (50 ml Wasser und 1,0 ml konzentrierte Schwefelsäure) gelöst. 2 ml dieser Lösung, die nicht mehr als 100 $\gamma$ Thebain enthalten dürfen, werden im Reagensglas unter Vermeidung des Verdampfens 25 min lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Man kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser ab, setzt 2 ml 15% ige Natronlauge und 4 ml der gleichteiligen Diazoreagens-Gemisches zu und photometriert die violette Färbung gegen eine Blindprobe unter Verwendung des Filters S 57. Die Thebainwerte entnimmt man der Eichkurve.

*3. Narkotin:* In einer Lösung von 5 ml 65% iger Salpetersäure in 95 ml Wasser löst man soviel Narkotin, daß 2,5 ml dieser Lösung nicht mehr als 1 mg enthalten. Diese Menge Lösung erhitzt man unter Vermeidung des Verdampfens 15 min lang im siedenden Wasserbad. Man kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser und versetzt mit 5 ml einer frisch bereiteten Natronlauge, die in 50 ml 4,7 g Natriumhydroxyd enthält. Man erhitzt genau 2 min im siedenden Wasserbad. Man fügt nun 5 ml frisches Diazoreagens-Gemisch zu, schüttelt um und photometriert gegen eine Blindprobe die nach 1—1,5 min auftretende maximale Färbung (Filter S 50). Der Gehalt wird wieder einer Eichkurve entnommen. H. Freytag.

**Eine schnelle Methode zur Bestimmung von d-Tubocurarin** geben D. Klein und S. M. Gordon[2] an. Die Methode beruht auf der direkten spektrophotometrischen Bestimmung der Absorption der wäßrigen Lösung des Chlorides im Ultraviolett und auf der colorimetrischen Bestimmung des Reineckat-Komplexes.

Als Standardlösung dient eine Lösung des Pentahydrates von d-Tubocurarin-Chlorid. 400 mg des Salzes werden bei 100° (4 Std) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, darauf in 250 ml-Meßkolben mit 1,25 g Chlorbutanol versetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird kühl aufbewahrt. Sie zeigt bei einem molaren Extinktionskoeffizienten von 8000 ein Absorptionsmaximum bei 280—281 m$\mu$. Das Beersche Gesetz ist bei 280,5 m$\mu$ erfüllt. Der Mittelwert der

[1] Pharmazie **5**, 33 (1950).

[2] J. Amer. pharmaceut. Assoc. **38**, 438 (1949).

Extinktion der 1%igen Lösung beträgt $E^{1\%}_{1\,cm\,\cdot\,280{,}5\,m\mu} = 101{,}6$. — Zur Herstellung des Reineckates wird eine Reihe von Lösungen, die 4–21 mg d-Tubocurarinchloridpentahydrat je 10 ml Wasser enthalten, in graduierte Zentrifugengläser von 15 ml Inhalt gegeben. Danach werden 1 ml 20%iger Schwefelsäure und 3 ml 2%iger Reinecke-Salzlösung zugegeben. Nach etwa 1stündigem Stehen ist die Fällung vollständig. Man zentrifugiert, gießt die überstehende Lösung ab, wäscht den Rückstand zweimal mit je 1 ml Wasser und löst ihn dann in absolutem Alkohol zu einem Gesamtvolumen von 10 ml. Die rosa gefärbte Lösung zeigt ein Absorptionsmaximum bei 525 m$\mu$. Die Farbe ist stabil, das Lambert-Beersche Gesetz gilt. Die spezifische Drehung der Lösung des Pentahydrates beträgt $[\alpha]_D^{25} = +190$.

Unbekannte Lösungen werden wie die Standardlösungen untersucht. Die Bestimmung der optischen Drehung ergibt einen ungefähren Anhaltspunkt für die Konzentration der Lösungen: mg Pentahydrat je ml $= \frac{1000\,\alpha}{+190\,l}$ ($\alpha$ = gemessene Drehung bei 25°; l = Länge der Röhre in dm). Die Resultate der beiden anderen Bestimmungsmethoden stimmen untereinander sehr gut überein und weichen von den Sollwerten um 0—3% ab. E. Baertich.

**Zur Charakterisierung von Corynanthin und Corynanthein** beschreibt M. Chaigneau[1] mehrere Farbreaktionen. Von den 4 krystallisierten Alkaloiden, die bis jetzt aus den Extrakten der Rinde einer Rubiacee: *Pseudoinchona africana* Aug. Chev. isoliert wurden, gehören Corynanthin $C_{21}H_{26}N_2O_3$, Corynanthein $C_{22}H_{26}N_2O_3$, Corynantheidin und Corynanthidin zu der Gruppe der Yohimbe-Alkaloide.

Für die beiden ersten ist es schwierig, charakteristische mikrochemische Nachweise zu finden. Sie zeigen, ebenso wie Yohimbin, folgende Farbreaktionen: Das Reagens nach Kiliani (Schwefelsäure und Ferrisulfat) gibt Blaufärbung. Schwefelsäure in Gegenwart von Spuren Kaliumbichromat gibt eine Violettfärbung, die in Blau übergeht. Das Reagens nach Fröhde (Ammoniummolybdat in 1% Schwefelsäure) ergibt Blaufärbung. Mit konzentrierter Salpetersäure erhält man eine Gelbfärbung (Yohimbin gibt Orangefärbung). Das Reagens nach Wasicky (2 g Dimethyl-aminobenzaldehyd, 6 g Schwefelsäure, 0,40 g Wasser) zeigt eine dunkle Blauviolett-Färbung. Das mikroskopische Bild der Chlorhydrate weist hexagonale Prismen auf, die keine sichere Unterscheidung gestatten. Es werden die Silicofluoride, Zirkonfluoride und Niobfluoride von den Verbindungen Corynanthin und Corynanthein als krystallwasserhaltige Verbindungen von 2 Molekülen Alkaloid mit 1 Mol der fluorierten Säure erhalten. Sie zeigen unter dem Mikroskop charakteristische Krystallformen, die eine Unterscheidung der beiden Alkaloide erlauben. Die am leichtesten darstellbaren Verbindungen sind die Silicofluoride, die man durch Zugabe einer Lösung des Ammoniumsalzes der Siliciumfluorwasserstoffsäure zu einer Lösung des Alkaloid-Chlorhydrates erhält. E. Baertich.

**Über die Bestimmung von Ergotin** berichtet R. G. Smith[2]. Im Rahmen einer Gemeinschaftsarbeit innerhalb eines Ausschusses „für biologische Prüfungen der U. S. Pharmakopoe" werden mehrere Bestimmungsverfahren für Ergotin und Ergotinfluidextrakt einer sehr kritischen Nachprüfung durch mehrere Bearbeiter unterzogen. Unter Abwägen aller Gesichtspunkte wird die folgende Arbeitsweise empfohlen:

[1] Ann. Pharmac. Franc. **7**, 333 (1949).

[2] J. Amer. pharmac. Assoc. Sci. Edit. **36**, 321 (1947).

*Ergotin.* a) Gesamtalkaloide: 15 g Ergotinpulver werden in einer 250 ml-Flasche mit 147 ml reinstem Aceton und 3 ml 10% igem Ammoniak 1 Std lang mechanisch geschüttelt. Man filtriert und dunstet 100 ml des Filtrats (10 g Material entsprechend) mittels eines Luftstromes in einer Schale bei Zimmertemperatur auf etwa 20 ml ein. Die Flüssigkeit wird in einen 125 ml-Scheidetrichter übergeführt und mit dem 3fachen Volumen Äther, der zugleich zum Nachwaschen der Schale dient, ausgeschüttelt. Hierbei entstehen 2 getrennte Schichten. Nach dem Ansäuern mit 0,2 ml 20% iger Weinsäurelösung schüttelt man 4mal mit je 10 ml 1% iger Weinsäurelösung aus und fängt die wäßrigen Ausschüttelungen gemeinsam in einem Rundkolben auf; dieser wird bei etwa 40° zur völligen Entfernung von Äther-Aceton evakuiert. Man füllt im 50 ml-Meßkölbchen mit 1% iger Weinsäurelösung zur Marke auf und verwendet 5 ml davon (1 g Ergotin entsprechend) zur colorimetrischen Bestimmung als Ergotoxin-Äthylsulfonat. – b) Ergometrin: Die zur Entnahme der letzterwähnten 5 ml verwendete Pipette wird mit etwa 2 ml Wasser ausgespült, das in die 45 ml-Menge (9 g Ergotin) zurückgegeben wird. Nach Zusatz von $NaHCO_3$ zwecks Pufferung auf $p_H$ 8 und einer Wartezeit von 10 min wird mit 50 ml Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Letzterer wird abgelassen und die wäßrige Schicht wiederum im Rundkolben bei 40° dem Vakuum unterworfen. alsdann in einem 125 ml-Scheidetrichter mit Natriumchlorid gesättigt und 5mal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mittels Luftstromes zur Trockne gedunstet, der Rückstand in etwas angesäuertem Wasser ($p_H$ 4 durch Weinsäure) gelöst, die Lösung auf 50 ml oder ein anderes zweckmäßiges Volumen aufgefüllt und in üblicher Weise colorimetriert.

*Ergotin-Fluidextrakt.* 12 ml des Fluidextraktes werden in einer 250 ml-Flasche mit 5 ml 10% igem Ammoniak und 103 ml reinstem Aceton versetzt, die Mischung 1 Std lang mechanisch geschüttelt und filtriert. 100 ml des Filtrats (= 10 ml Fluidextrakt) werden unter einem Luftstrom auf etwa 10 ml eingeengt. Der verbleibende Rest wird im Scheidetrichter in 25 ml destilliertem Wasser gelöst, worauf man mit Natriumchlorid sättigt, mit Ammoniak auf einen $p_H$-Wert von 8 einstellt und 3mal je 10 min lang mit je 50 ml Äther ausschüttelt. Man dunstet die vereinigten ätherischen Auszüge wieder mittels eines Luftstromes auf etwa 50 ml ein und verfährt im weiteren — Ansäuern mit 0,2 ml Weinsäure usw. — wie unter „Ergotin" beschrieben. R. Klockmann.

**Zur Bestimmung des Cantharidins in den Canthariden** haben R. Fischer und H. Goll[1] eine neue Vorschrift bekanntgegeben. Bei der Gehaltsbestimmung gepulvert vorrätig gehaltener Canthariden mittels der bisher üblichen Methoden[2] hatte sich herausgestellt, daß infolge Zersetzungserscheinungen der Fette oder anderer organischer Bestandteile, die im Laufe der Lagerung ohne wesentliche Geruchsänderungen eintreten, Substanzen frei werden, welche als Lösungsvermittler das Cantharidin in das zur Vorreinigung verwendete Petrolbenzin-Äthanolgemisch überführen, in dem das Cantharidin an sich unlöslich ist. Hieraus ergibt sich ein scheinbarer Mindergehalt der Droge an wirksamer Substanz. Um Analysenfehler dieser Art zu vermeiden wurde die folgende Methode ausgearbeitet:

8 g Cantharidenpulver werden im 100 ml-Schüttelzylinder mit 80 g Chloroform geschüttelt. Nach Zugabe von 1 g konz. Salzsäure und mehrmaligem

[1] Pharmaz. Zentralhalle Dtschld. 88, 371 (1949).

[2] Fischer, R., u. H. Ruess: Pharmaz. Ztg. 77, 1006 (1936); Fischer, R., u. W. Iwanoff: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharm. Ges. 281, 361 (1943).

kräftigen Durchschütteln läßt man den Ansatz 12—14 Std stehen. Dann filtriert man durch Watte oder ein rasch laufendes Filter — der Trichter wird währenddessen mit einem Uhrglas bedeckt gehalten — in einen tarierten 100 ml-Kolben. 51 g Filtrat werden am Wasserbad nahezu verdunstet, 15 ml 20% iger Kalilauge hinzugegeben und unter Umschwenken im Wasserbad erhitzt. Darauf gibt man 4 g $NH_4Cl$, in 25 ml Wasser gelöst, hinzu, erwärmt kurz, um überschüssiges Ammoniak zu entfernen, und versetzt zur Fällung der Fettsäuren tropfenweise mit konzentrierter $MgSO_4$-Lösung, bis keine Fällung mehr auftritt. Mit Phenolphthalein soll auf jeden Fall eine bleibende Rosafärbung eintreten. Nach dem Abkühlen filtriert man durch Watte, wäscht mit 2% iger $MgSO_4$-Lösung gründlich nach und schüttelt das Filtrat noch zweimal mit 15 ml Chloroform aus. Die wäßrige Phase wird mit konzentrierter Salzsäure deutlich angesäuert und zur Überführung in das Lacton 15 min gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten extrahiert man dreimal mit je 15 ml Chloroform. Die vereinigten, etwas eingeengten Extrakte werden über $CaCl_2$ getrocknet und zur weiteren Reinigung durch eine Adsorptionssäule mit 0,3—0,5 g Aktivkohle (Merck) geschickt. Die Säule wird mit Chloroform nachgewaschen. Nach Abdunsten des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes erhält man reines Cantharidin. K. Gaede.

## 4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

**Die gleichzeitige Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration und der Titrationsacidität in kleinsten Mengen Schweiß** streben B. Karitzky, S. Raabe und Gertrud Meisner[1] an.

Papierfilterplättchen (Durchmesser 5,8 mm, mit einem Bürolocher hergestellt) werden mittels einer feinen Pinzette an den Rand des auf der Haut ausgeschiedenen Schweißtropfens herangeführt und mit diesem getränkt. Je 1 Plättchen (0,02 ml enthaltend) wird in einem 8 × 70 mm messenden Jenaer Reagensglas zur colorimetrischen $p_H$-Bestimmung (A) und, unmittelbar anschließend, zur Titration (B) verwendet. — A. Die $p_H$-Bestimmung erfolgt durch Zugabe von „säurefehlerfrei gemachtem" Universalindikator „Merck" unter Farbvergleich mit einer elektrometrisch eingestellten Standardreihe von 26 Puffer-Indikator-Stufen vom Abstand 0,2 $p_H$. Der Zusatz soll je Gläschen 0,5 ml der 1 : 5 verdünnten, zuvor mit 0,1 n Natronlauge auf Neutralität ($p_H$ 7) gestellten Indikatorlösung betragen. — B. Als „Titration" ist die Messung derjenigen Säure(Alkali)-menge vorgesehen, die den $p_H$-Wert derselben Schweißprobe zwischen den (willkürlich) festgelegten Grenzen 4 und 9 verändert, wobei sich die Verfasser 0,002 normaler Titrationslösungen und zur Endpunktsbestimmung des gleichen Universalindikators, diesmal in seinen Grenzfarbtönen, bedienen wie bei der vorhergehenden $p_H$-Bestimmung. (Dieser Modus muß überraschen, da die Grenznuancen des Merck-Indikators die Annäherung an $p_H$ und 9 nur mäßig, eine Überschreitung *überhaupt nicht mehr* erkennen lassen. R. Kl.) Der Titrierfehler („Titrationsempfindlichkeit") beziffert sich nach Rechnung der Verfasser dennoch auf nicht mehr als 0,00008 mmol.

R. Klockmann.

**Bei der Bestimmung von Kreatin und Kreatinin** im Urin wird von L. C. Clark jr. und H. L. Thompson[2] darauf hingewiesen, daß für die Umwandlung von Kreatin in Kreatinin der $p_H$-Wert der Lösung von

[1] Zbl. inn. Med. **4**, 142 (1949).

[2] Analytic Chemistry **21**, 1218 (1949).

ausschlaggebender Bedeutung ist. Bei $p_H$ 2 werden 98% Kreatin in Kreatinin verwandelt, aber sowohl bei $p_H$ 1 wie bei $p_H$ 4,5 sind es nur noch 80%. Die Absorptionskurve des mit Pikrinsäure gebildeten Farbstoffes zeigt ein sehr schmales Maximum, so daß es notwendig ist, in einem sehr engen Spektralbereich zu messen. Reine 1,17%ige Pikrinsäurelösung hat $p_H$ 1,4, zum Gebrauch wird sie durch Zusatz von Natronlauge auf $p_H$ 2 $\pm$ 0,05 gebracht.

Zur Bestimmung des präformierten Kreatinins nimmt man 1 ml Harn- oder Standardlösung, 4 ml Pikrinsäurepuffer und 0,3 ml 10%ige Natronlauge. Nach 20 min kann die Extinktion im BECKMAN-Spektrophotometer bei 510 m$\mu$ oder im Photocolorimeter mit Filter 520 abgelesen werden. Zur Bestimmung des Kreatins wird die Probe 30 min im Autoklaven auf 120° erhitzt, wobei der $p_H$-Wert durch Zusatz von Pikratpuffer auf 2 gebracht wird. Danach kann wie zur Bestimmung des präformierten Kreatinins weiter verfahren werden. Durch Aufnahme der Absorptionskurve wird gezeigt, daß der aus Urin, Kreatinin oder Kreatin entstehende Farbkörper immer der gleiche ist. Das Absorptionsmaximum liegt bei 480 m$\mu$. K. HINSBERG.

**Zur einfachen quantitativen Extraktion von Lipoiden** schlägt J. I. KOLB[1] vor, etwa 200 mg Gewebe in einem mit fester Kohlensäure vorgekühlten Mörser unter fester Kohlensäure zu pulverisieren und dann in einem vorgewogenen Zentrifugenglas mit Normalschliff mit 5 ml Alkohol zu versetzen. Nachdem ein Glasschliffstopfen aufgesetzt ist, wird heftig geschüttelt, Stopfen und Gefäßwände werden mit 10 ml Alkohol abgespült, dann wird ein Rückflußkühler aufgesetzt und 10 min gekocht. Man zentrifugiert, dekantiert in eine vorgewogene Aluminiumschale, wäscht mehrfach mit Alkohol nach und trocknet im Exsiccator über Chlorcalcium vollkommen. Die Gefäße werden erneut gewogen, und es ergibt sich eine Übereinstimmung bis auf 2%. In denselben Gefäßen kann auch verascht und so der Ascherückstand bestimmt werden. K. HINSBERG.

**Über die spektralphotometrische Analyse der Antigenantikörperreaktion** berichten C. H. WUNDERLY und A. HÄSSIG[2]. Sie gehen davon aus, daß schon im Jahre 1909 C. DHÉRÉ gezeigt hat, daß Tryptophan und Tyrosin eine selektive Absorption zwischen 2500 und 3000 Å zeigen. Die Absorptionskurven werden durch die Bindung an ein Protein nicht verändert und oberhalb 2800 Å zeigen nur die beiden genannten aromatischen Aminosäuren eine Absorption. Wenn die Extinktion bei 2800 und 3500 Å gemessen wird, so zeigt sich oberhalb $p_H$ 11 eine konstante molare Extinktion, die für Tyrosin bei 2800 Å 87,2, bei 3050 Å 59,0 beträgt; für Tryptophan sind die entsprechenden Werte 293,9 und 6,6. Man kann also aus den Extinktionen den prozentualen Anteil der Aminosäuren berechnen mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 2,6%. Auch der Antigenantikörperkomplex läßt sich auf diese Weise ermitteln, und zwar lassen sich in 3 ml Flüssigkeit noch 50 $\gamma$ Präzipitat quantitativ bestimmen. Die Arbeit enthält zahlreiche Literaturhinweise und Tabellen, die im Original nachgelesen werden müssen. K. HINSBERG.

[1] Science (Lancaster, Pa.) **109**, 378 (1949).

[2] Helvet. chim. Acta **32**, 1554 (1949).

**Eine neue fluorometrische Methode für die Bestimmung von Epinephrin** (Adrenalin) wird von S. Natelson, J. K. Lugovoy und J. B. Pincus[1] angegeben. Eine stark alkalische Epinephrinlösung, die an der Luft oxydiert worden ist, zeigt in Licht der Wellenlänge 365 $m\mu$ eine starke, aber unspezifische Fluorescenz, denn auch Proteinhydrolysate und gealtertes Tryptophan und Tyrosin zeigen ähnliche Fluorescenz. Wenn aber Epinephrin in alkalischer Lösung mit einer primären organischen Base wie z. B. Äthylendiamin, Butylamin oder Propylendiamin, Benzylamin, Anilin oder Phenylendiamin behandelt wird, entsteht bei Belichtung mit der Wellenlänge 435 $m\mu$ eine stabile Fluorescenz. Der fluorescierende Stoff ist in Butyl- oder Amylalkohol löslich und zeigt ein Maximum der Fluorescenz bei 570 $m\mu$ und gleicht derjenigen von Riboflavin. Katechin gibt eine ähnliche Reaktion. Man gibt z. B. eine Lösung von 0,05 $\gamma$ Epinephrin in 1 ml n Salzsäure zu 0,5 ml einer Mischung von 6 n $NH_4OH$-Lösung und redestilliertem Äthylendiamin im Verhältnis 2 : 1. Die Mischung wird 1 Std am Rückfluß im Wasserbad erhitzt und 5 ml redest. n-Amylalkohol zugesetzt. Die Mischung wird noch heiß kräftig geschüttelt, nach dem Abkühlen zentrifugiert und die Fluorescenz gemessen. K. Hinsberg.

**Die mikrocolorimetrische Bestimmung von anorganischem Phosphat im Plasma und Urin** wird von J. R. Polley[2] erneut einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Und zwar werden einmal die früheren gebräuchlichen Methoden einer Kritik unterzogen und weiter wird unter Berücksichtigung der bisherigen Fehlerquellen eine modifizierte Methode beschrieben. Bei Verwendung von Ammoniummolybdat ist die Farbintensität, die nach Reduktion mit 1-Amino-2-Naphthol-4-Sulfosäure auftritt, von der Molybdatkonzentration abhängig. Die Differenz zwischen dem Leerwert und der Probe bleibt aber in jedem Falle gleich. Bei der Verwendung von Zinnchlorür als Reduktionsmittel ist die Farbentwicklung stärker und die Methode daher empfindlicher. Trichloressigsäure schwächt je nach der Stärke die Farbe ab und bewirkt auch eine Abnahme der Farbe je nach der Konzentration. Mit Ammonvanadanat erzielt man an sich die stabilste Farbe, die Methode ist aber für Mikrozwecke nicht empfindlich genug.

Die Verfasser empfehlen folgende Arbeitsvorschrift: Zinnchlorürlösung. Man bereitet sich eine Stammlösung von 6 g in 10 ml konzentrierter Salzsäure, die beständig ist. Zum Gebrauch verdünnt man 0,2 ml hiervon mit Wasser auf 100 m.

*Ausführung:* Man gibt in einen Colorimetertrog 10 ml Molybdatreagens (1 Vol. 2,5%iger Ammoniummolybdatlösung + 10 Vol. 15%ige Trichloressigsäurelösung) und setzt 0,5 ml eiweißfreie Lösung zu. Nach 5 min wird 0,5 ml Zinnchlorürlösung zugesetzt und nach weiteren 15 min mit einem Photocolorimeter bei 660 $m\mu$ abgelesen. Zusätze von 2,5 und 5,0 mg% Phosphat werden quantitativ wiedergefunden. Die Streuung beträgt etwa $\pm$ 2%. Wenn nur das anorganische Phosphat bestimmt werden soll, genügt es, wenn man 0,1 ml Plasma und 1,0 ml destilliertes Wasser und 1,0 ml 15%ige Trichloressigsäure vermischt und zentrifugiert. Hiervon nimmt man 1,0 ml zur Analyse. Harn muß 1 : 50 mit 0,1%iger Trichloressigsäure verdünnt werden. K. Hinsberg.

[1] Arch. of Biochem. **23**, 157 (1949).

[2] Canad. J. Research (Sect. E.) **27**, 265 (1949).

# Namen- und Sachverzeichnis zum 131. Band.

## Namenverzeichnis.

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung).


Abdel-Latif, I. A., siehe Christensen, B. V.

Abul-Fadl, M. A. M. Colorimetrische Bestimmung des Kaliums in biologischem Material 239.

Ackerson, C. W., siehe Hites, B. D.

Aepli, O. T., Munter, P. A., und Gall, J. F. Bestimmung des $\gamma$-Isomeren und anderer Isomeren in Hexachlorcyclohexan 219.

Alessandrini, M. E., und Amormino, V. Untersuchung von Chlordan 222.

Alexejewa, M. W. Bestimmung kleiner Mengen Anilin in der Luft 311.

Alicino, J. F., Crickenberger, A., und Reynolds, B. Jodometrische Mikrobestimmung von Brom 293.

Allen, G. A., siehe Seaman, Wn.

McAllister, R. A., siehe Tompsett, S. L.

Allsopp, E. W., und Damerell, V. R. Polarographische Bestimmung von Zinn in Stahl 284.

Amormino, V., siehe Alessandrini, M. E.

Amos, A. J. Erhöhung des Feuchtigkeitsgehaltes von Lebensmitteln durch Milben 156.

Analysts Sub-Committee of the Ministry of Health Conference on the Differential Assay of Penicillin, Bestimmung von Benzylpenicillin (Penicillin G.) 226.

Anderson, J. A., und Zerwekh, Ch. E. Bestimmung von Verunreinigungen in n-Heptan-Konzentraten 125.

Andrew, G., siehe Irving, H.

André, H., siehe Coutier, H.

Ard, J. S. Nachweis und colorimetrische Bestimmung von Chlordan (Octachlor) 222.

Argant, N. Mikrobestimmung von Mannit in Blut und Harn 233.

Arrowsmith, W. R., siehe Moore, C. V.

Arthur, P., Moore, T. E., und Lambert, J. Cadmiumjodid-Stärkelösung zu colorimetrischen Bestimmungen 281.

Arthur, W. J., und Struthers, G. W. Bestimmung von Essigsäure in gereinigter Ameisensäure 383.

Aufricht, W., siehe Feigl, F.

McAuliffe, C. Schnellbestimmung von radioaktivem Phosphor $P^{32}$ 323.

Austin, J. H., siehe Drabkin, D. L.

Awapara, J. Bestimmung freier Aminosäuren im Gewebe der Ratte 286.

Ayres, G. H. Genauigkeit photometrischer Analysen 358.

Bachtiger, F., siehe Norwitz, G.

Baker, C. E., siehe Ladisch, R. K.

Baker, G. W., und Taubes-Steinfeld, S. Bestimmung von Cyanwasserstoff 371.

Baker, W. S., siehe Tyler, St. W.

Ballard, C. W. Methoden zur Bestimmung freier Amino-Verbindungen in Carbason- und Glycarsamid-Präparaten 473.

Ballczo, H., und Sinabell, J. Urtiter-Substanz für sehr verdünnte, etwa 0,002 n Säuren 209.

Bamberger, E. Darstellung von N-Benzoylphenylhydroxylamin 366.

Barbaudy, M. J. Bestimmung des Dreistoffgemisches Benzol-Äthanol-Wasser 387.

Barbieri, Tetrapyridino-Silber(II)-persulfat 442.

Barnard, G. A. Probenahme 209.

Barnes, R. B., Gore, R. C., Williams, E. F., Linsley, S. G., und Petersen, E. M. Bestimmung des Natriumsalzes von Benzylpenicillin 228.

Barreto, A. Bestimmung des Natriums mit Resorcinsulfosäure 47.

Baskerville, E. E. Analyse von Beryllium-Kupfer-Legierungen 367.

Batchelor, Th. M., siehe Boyle, A. J.

Bates, E., und Belcher, R. Bestimmung von Natrium 47.

Batson, D. M., und Hogan, J. T. Bestimmung des Wassergehaltes in frischer Kartoffelstärke 454.

Baudisch, O., siehe Ellis, G.

Baumfeld, L., siehe Feigl, F.

Bauminger, B. B., und Poulton, F. C. J. Bestimmung von Ruß in gefülltem Gummi 317.

Beale, P. T. Spektrochemische Methoden zur Analyse von metallischen Proben 119.

Beavon, D., siehe Hammock, E. W.

Beck, G. Abscheidung des Terbiums als Terbiumperoxyd 142. — Beziehungen des Scandiumpyrophosphates zum Scandiumphytat 51. — Nachweis und Bestimmung des Scandiums 52.

Beck, G., und Gasser, A. Trennung der seltenen Erden 142.

Becker, H. C., siehe Englis, D. T., sowie Milberger, E. C.

Beckman, A. O., McCullough, J. D., und Crane, R. A. Mikrobestimmung von Kohlenoxyd in der Luft 309. — Siehe auch McCullough, J. D.

Beesing, D. W., Tyler, W. P., Kurtz, D. M., und Harrison, St. A. Bestimmung von Acrylnitril und $\alpha$, $\beta$-ungesättigten Carbonylverbindungen 296.

Belcher, R. Reversible Indicatoren für Titrationen mit Bromat 358. — Siehe auch Bates, E.

Bell, C. W. Bestimmung von Theobromin in Natriumsalicylat und Theobromin 403. — Modifikation der Kjeldahlmethode 403.

Bender, W. A. Bestimmung der Grädigkeit eines Pektins in Zuckergelees 303.

Benger, H., siehe Pantlitschko, M.

Benne, E. J., siehe Shirley, R. L.

Bennet, A. Mikro-C-H-Bestimmung 292.

Bennett, E. L., und Niemann, C. Cyanid-Störungen bei der qualitativen Mikroprüfung organischer Verbindungen 381.

Berck, B., und Smallman, B. N. Chemische Bestimmung von DDT 322.

Berger, L. B., siehe Polis, R. D.

Berkhout, H. W., und Jongen, G. H. Schnelle und zuverlässige Carotinbestimmung in Möhrenmehl 215.

Berta, R., und Palisca, A. Spektrographische Analyse von Bronzen 119.

Bertiaux, L. Bestimmung sehr geringer Mengen Silberchlorid 442. — Natriumbestimmung in Aluminium und Leichtmetallegierungen 290. — Siehe auch Hollard, A.

Besso, Z., siehe Wenger, P. E.

Besson, J., siehe Dupuis, Th.

Bevenue, A. Adsorption von Zuchern an Entfärbungskohlen 298.

Bézier, D., siehe Charlot, G.

Bijker, J. Bestimmung des Salzgehaltes von Flußwasser mit Hilfe eines automatisch registrierenden Leitfähigkeitsmessers 314.

Bird, E. J., siehe Boyle, A. J.

Bishop, E. und Crawford, A. B. Bereitung von N-Phenylanthranilsäure-Indicatorlösung 118. — Trennung des Vanadiums von Aluminium, Beryllium und Uran 55.

Black, S. Mikroanalytische Bestimmung flüchtiger Fettsäuren 297.

Blanksma, J. J. Einwirkung von Xanthogenat auf 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol 115.

Blinn, R. C., und Gunther, F. A. Bestimmung von Methylbromid in der Luft 312. — Siehe auch Gunther, F. N.

Böttger, W., Goubeau, J., Rienäcker, G., und Schuhknecht, W. Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II. Teil 430 [L.].

Bogdačenko, A. G. Schnellbestimmung von Calciumcarbid in Schlacke 320.

Bohm, F., und Jonas, St. Maßanalytische Bestimmung von Chlor-Ion 351.

Du Bois, H. D., siehe Skoog, D. A.

Bolton, E. R., Richmond, H. D., und Revis, D. Analyse von Margarine 303.

Booth, V. H. Carotinbestimmung 216. — Extraktion von Carotin aus grünen Blättern 160.

Born, G. V. R. Quantitative Bestimmung von Barbitursäurederivaten in Geweben und im Blut 234.

Borsche, W., und Rantscheff, D. Einwirkung von Xanthogenat auf 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol 115.

en Bos, A., siehe van Eekelen, M.

Bowman, M. J., siehe Watson, R. C.

Boxer, G. E., und Everett, P. M. Colorimetrische Bestimmung von Benzylpenicillin 228.

Boyd, Th. F., siehe Norwitz, G.

Boyle, A. J., Whitehead, T., Bird, E. J., Batchelor, Th. M., Iseri, L. T., Jacobson, S. D., und Myers, G. B. Quantitative Bestimmung von Na, K, Ca, Mg und Fe in Plasma und Urin 120. — Siehe auch Willard, H. H.

Brada, Z. Bestimmung von Thioharnstoff 61.

Bradbury, R. B. Mikrobestimmung von Acetylgruppen 293.

Bradshaw, R. C. A., und Coppock, J. B. M. Mikroanalytische Reinheitsprüfung in Lebensmitteln zur Anwendung bei der Prüfung von Trockenfrüchten 302.

Bradstreet, R. B. Tellur und Selen als Katalysatoren beim Kjeldahl-Aufschluß 148.

Brady, Bestimmung von Kohlenoxysulfid 397.

Brancker, A. V. Bestimmung von Adipin- und Sebacinsäure 470.

Brandt, W. W., siehe Smith, G. F.

Bremner, R. W., siehe Magill, P. L.

Breusch, F. L. Lehrbuch der gesamten Chemie 432 [L].

Bricker, C. E., und Johnson, H. R. Bestimmung von Kohlenstoffdoppelbindungen 451.

Bricker, C. E., und Roberts, K. H. Bestimmung endständiger Kohlenstoffdoppelbindungen 451.

Brintzinger, H., und Mitarb., Trilon B 283.

Brockway, C. E. Rascher Nachweis von Acrylsäurenitril 392.

Brooke, R. O., siehe Tyler, St. W.

Brown, D. G., siehe Schoch, E. P.

Bruger, P. Untersuchung von Nitritpökelsalz 156.

Bryant, T., siehe Corse, J. J.

Bryant, W. M. D., siehe Smith, D.

Buchka, M., siehe Rauen, H. M.

Bulachova, P. A., siehe Plotkin, N. Z.

Bunsen, R. Flammenanalyse 249.

Burriel Marti, F., und Lucena Conde, F. Oxydimetrische Bestimmung von Kupfer 437.

Burry, C. Das Polarisationsmikroskop [L] 430.

Buscarons, F., Marín, J. L., und Claver, J. Mikro- und Halbmikronachweis der Alkohole mit Hilfe des Vanadin-Oxin-Komplexes 149.

Bussmann, G., siehe Furter, M. F.

Busz, J. J., siehe Frere, J. F.

Caldas, J. M., siehe Levy, G. B.

Caley, E. R., und Gordon, L. Auffang- und Meßgerät für die Bestimmung von Wasser 316. — Siehe auch Elving, P. J. sowie Gordon, L.

Calvo, J., siehe Massieu, G. H.

Carrière, E., und Dalpla, M. Beschleunigung der Jodat-Jodidreaktion 359.

Casini, A. Acidimetrische Titration von Formalin 382.

Casolari, A. Nachweis von Osen 114.

Castiglioni, A. Bemerkungen über analytische Anwendungen von m-Dinitrobenzol und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol 113 [Or].

Černichov, Ju. A., und Dobkina, B. M. Bestimmung kleiner Mengen Cadmium 138.

Černyj, A. T., und Podojnikova, K. V. Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen und Koks 71. — Halbmikromethode zur Schwefelbestimmung in Gußeisenproben 465.

Chaigneau, M. Reaktionen von Corynanthin und Corynanthein 476.

Chakrabartty, B., siehe Gupta, J.

Chalupa, L., siehe Fischer, R.

Champetier, B., und Kullmann, R. Jodometrische Bestimmung von Grignard-Verbindungen 302.

Chao, Po Chuan, siehe Elving, Ph. J.

Chapman, F. W., Marvin, G. G., und Tyree, S. Y. Verflüchtigungsverluste beim Abrauchen mit Perchlorsäure und Fluorwasserstoffsäure 127.

Charlot, G. Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative 434 [L].

Charlot, G., und Bézier, D. Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale 434 [L].

Chatterjee, H., siehe Sarkar, P. B.

Chaudhuri, D. K., und Kodicek, E. Fluorometrische Bestimmung von Nicotinamid in biologischem Material 236. — Siehe auch Kodicek, E.

Chavassieu, siehe Morel.

Cheftel, H., Custot, F., und Nowak, M. Bestimmung kleiner Mengen Zinn in Lebensmitteln 462.

Cheritat, R., und Vignau, M. Bestimmung des Gesamtphosphors in den Thomasschlacken 319.

Chesbro, R. M., siehe Shahrokh, B. K.

Chibnall, A. G., Rees, M. W., und Williams, E. F. Katalysator bei der Veraschung 17.

Chilcote, M. E., Guerrant, N. B., und Ellenberger, H. A. Stabilität von Vitamin A-Acetat 160. — Vitamin A-Gehalt von Fischleberölen 457.

Chlopin, N. Ja., und Litvinova, N. S. Bestimmung von Tetraäthylblei in der Luft 311.

Chmelewski, W. J., siehe Posstowski, I. J.

Cholak, J., und Hubbard, D. M. Cadmiumverluste bei der Veraschung 241.

Christensen, B. V., und Abdel-Latif, I. A. Colorimetrische und fluorometrische Studien über die Bornträgersche Reaktion bei anthrachinonhaltigen Drogen 401. — Neue Mikrotechnik in der Lumineszenzanalyse 279.

Christensen, O. T. Darstellung von Hexamminchrom(III)-nitrat 99.

Christiansen, J. B., siehe Cooley, M. L.

Ciusa, W. Bestimmung von Nicotinsäure neben Nicotinsäureamid 460.

Ciusa, W., und Pasquali, W. Reaktion nach König 460.

Clark, F. Vorschrift zur Rückgewinnung des Urans 131.

Clark, L. C., und Thompson, H. L. Bestimmung von Kreatin und Kreatinin im Urin 478.

Clasper, M., und Haslam, J. Analyse von Nylon und verwandten Polymeren 470.

Claver, J., siehe Buscarons, F.

Cole, J. W., Salsbury, J. M., und Yoe, J. H. Nachweis u. Bestimmung von Kohlenmonoxyd in der Luft 306.

Colichman, E. L., siehe Meites, L.

Collier, H. B., siehe Fee, D. A.

McComas, W. H., siehe Seaman, Wn.

Compère, M., siehe West, P.

Conde, F. L., siehe Burriel Marti, F.

Conn, J. B., und Norman, S. L. Amperometrische Mikrotitration von Streptomycin und Dihydrostreptomycin 231.

O'Connor, R. T., siehe Hoffpauir, C. L.

Conrad, A. L., und Vigler, M. S. Verfahren zur Schnellbestimmung von Bor in organischen Borverbindungen 148.

Conrad, C. M. Bestimmung des Wachsgehaltes von Rohbaumwolle 320. — Siehe auch Kettering, J. H. sowie Segal, L.

Conway, A. C., siehe Ting, Kuang S.

Conway, E. J., und O'Malley, Absorptionsgefäß 371.

Cooley, M. L., Christiansen, J. B., und Koehn, R. C. Bestimmung von Vitamin A in Futtermitteln 216.

Coon, J. M., siehe, Ting, Kuang S.

Coppins, W. C. Quantitative Trennung des Berylliums von Aluminium 135.

Coppock, J. B. M., siehe Bradshaw, R. C. A.

Cordebard, H. Bestimmung von Äthylalkohol 382.

Corse, J. J., Bryant, T., und Shonle, H. A. Reaktion von Acrylsäurenitril mit substituierten Piperidinen 392.

Cottin, M., siehe Haissinsky, M.

Coutier, L., André, H., und Prat, J. Bestimmung des $\gamma$-Isomeren und anderer Isomeren in Hexachlorcyclohexan 219.

Courtois, J., und Wickström, A. Bestimmung der Gluconsäure mit Perjodat 388. — Siehe auch Fleury, P.

Coy, N. H., Sabo, C. W., und Keeler, B. T. Bestimmung des Procainsalzes von Benzylpenicillin 228.

Craig, L. C., und Post, O. Apparat zur Ausschüttelung im Gegenstrom 126.

Cramer, Fr. Papierchromatographie der Zuckerarten 285.

Crane, R. A., siehe Beckmann, A. O. — Siehe auch McCullough, J. D.

Cravioto, R. O., siehe Massieu, G. H.

Crawford, A. B., siehe Bishop, E.

McCready, R. M., Swenson und Maclay, W. D. Bestimmung von Alginsäure 428.

Crespi, V., siehe Ubaldini, J.

Crickenberger, A., siehe Alicino, J. F.

Criegee, R., u. Mitarb. Oxydative Spaltung der Glykole mit Pb-tetraacetat 294.

Cropper, F. R., und Hamer, A. Anwendung der Infrarot-Spektroskopie 122.

Cruger, D., siehe Fee, D. A.

Cruse, K., und Haul, R. Bestimmung von m-Dinitrobenzol, 1,3,5-Trinitrobenzol und Tetranitromethan 65.

Cruse, K., und Mittag, R. Colorimetrische Bestimmung und chromatographische Trennung von sym. Trinitrobenzol und m-Dinitrobenzol 273 [Or].

Cucci, M. W., Neuman, W. F., und Mulryan, B. J. Colorimetrische Berylliumbestimmung 445.

McCullough, J. D., Crane, R. A., und Beckman, A. O. Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft 309. — Siehe auch Beckman, A. O.

Custance, H. M., und Higgins, M. Bestimmung von Amylacetatdämpfen in der Luft 312.

Custot, F., siehe Cheftel, H.

Czaja, A. Th. Mikrochemischer Nachweis von Zimtaldehyd in Zimtfälschungen mit Bucheckernschalen 159.

Dahle, D., siehe Wichmann, H. J.

van Dalen, E., und de Vries, G. Nachweis von Cadmium als Sulfid 369.

Dallas, D. F., siehe Dunning, I. W.

Dalpla, M., siehe Carrière, E.

Dalton, W. G., siehe Sage, C. E.

Dam, J. W., siehe Deinum, H. W.

Damerell, V. R., siehe Allsopp, E. W.

Damron, Ch. M., siehe Mills, M. B.

Dané. Nachweis von Nitrat 171.

Davenport, W. H. Spektrophotometrische Differenzmethode zur Bestimmung geringer Mengen von Aluminium neben ebensolchen von Eisen 141.

Davidson, L. P., siehe Wilson, T. M.

Davis, W. B. Darstellung von Lycopin 461.

Deinum, H. W., und Dam, J. W. Apparat zur Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoff 289. — Modifizierter Orsat-Apparat 463.

Delarouzée, G. Neuer Schnell-Extraktionsapparat 126.

Desodt, J., siehe Paget, M.

Dey, B., Rao, R., und Sankaranarayan, Y. Reaktion zwischen Äpfelsäure und 2-Naphthol 385.

Diehl, H., siehe Goetz, Ch. A.

Dienes, M. T., siehe Hocket, R. C.

Dische, Z., Shettles, L. B., und Osnos, M. Spezifischer Nachweis und spektrophotometrische Bestimmung von Hexosen 387.

Dobkina, B. M., siehe Černichov, Ju. A.

Dorta-Schaeppi, Y., und Treadwell, W. D. Bestimmung von Ozon in der Luft 305.

Downing, J. R., Freed, W. V., Walker, I. F., und Patterson, G. D. Infrarot-Spektroskopie von DDT. 122.

Drabkin, D. L., und Austin, J. H. Bestimmung des Gesamthämoglobingehaltes 232.

Druce, E., und Willcox, J. S. Bestimmung der Cellulose 69.

Duffield, W. D., siehe Milton, R.

Dunahof, J. W., siehe Karchmer, J. H.

Dunning, I. W., und Dallas, D. E. Analytische Verfahren zur Kontrolle von Verzuckerungsprozessen 163.

Dupire, A., und Rancourt, M. Insekticide Wirkung des $\gamma$-Hexachlorcyclohexans 347.

Dupuis, B. Analysenmethoden der Hoch- und Koksofengase 396.

Dupuis, Th., Besson, J., und Duval, Cl. Thermisches Verhalten von Mangan(II)-ammoniumphosphat190.

Duval, Cl., siehe Dupuis, Th.

Duval, R. Phenothiazin als Reagens 129.

Dux, J., und Rosenblum, Ch. Bestimmung von Sulfachinoxalin und Sulfaguanidin 461.

Ebert, W., siehe Radmacher, W.

Eckert, A., und Steiner, K. Darstellung von 1,1'-Dianthrimid 370.

Edel'štejn, S. A., und Petackij, V. J. Bestimmung des Überschusses an Phosphaten in Kesselwässern 314.

Edwards, F. C., und Voigt, A. F. Trennung des Antimonpentachlorids von Antimontrichlorid 377.

Eeckhout, J. Spektrochemische Analyse von Cr-Ni (18/8)-S ahl 119.

van Eekelen, M, Engel, Chr., und en Bos, A. Carotinbestimmung 216.

Eggert, I., Beschleunigung der Jodat-Jodidreaktion 359.

Eglof, W. K., siehe Hazel, W. M.

Eichhorn, F., siehe Rappaport, F.

Elder, M. E., siehe Maron, S. H.

Ellenberger, H. A., siehe Chilcote, M. E.

Ellis, G. H., Zook, E. G., und Baudisch, O. Colorimetrische (spektrophotometrische) Bestimmung kleiner Mengen von Bor 370.

Elofson, R. M. Polarographische Untersuchung von Cyclo-Octatetraen 63.

Elofson, R. M., und Mecherly, P. A. Amperometrische Titration von Phenolen und aromatischen Aminen mit Diazoniumsalzen 393.

Elving, P. J., und Caley, E. R. Löslichkeit von Magnesiumoxalat in Essigsäure 130.

Elving, Ph. J., und Chao, Po Chuan. Vereinfachung der Berzelius-Methode zur Alkalibestimmung in Silicaten 130. — Siehe auch Warshowsky, B.

Emmerich, L., siehe Fehér, F.

Emery, W. B., und Walker, A. D. Colorimetrische Bestimmung von StreptomycinB 230.

Emilsson, E., siehe Sjöstrom, G.

Engel, Chr., siehe van Eekelen, M.

v. Engelhardt, W. Fundorte von Gesteinen 9.

Englis, D. T., und Becker, H. C. Bestimmung der Lävulose 299.

Englis, D. T., und Manchester, M. Oxydation von Vanillin zu Vanillinsäure in ihrer Bedeutung für die Vanillinbestimmung 301.

Englis, D. T., und Miles, J. W. Colorimetrische Bestimmung von Lävulose 299.

Epstein, I., Sober, A. H., und Silver, S. D. Amperometrische und coulometrische Titrationen 356.

Erb, L., siehe Janovsky, J. V.

Erdos, J. Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen 58.

Erler, K. Die Anwendung von Harzaustauschern in der analytischen Chemie. II. Das Verhalten des Harzaustauschers Wofatit F gegen schwache organische Säuren 106 [Or]. — Die Anwendung von konzentrierter Natriumbromidlösung in der analytischen Chemie. III. Nachweis und stufenphotometrische Bestimmung von Fluorid-Ionen 103 [Or].

Etgecombe, L. J. Apparat zur Gasanalyse 464.

Evans, B. S., und Higgs, D. G. Reduktion antimonhaltiger Zinnlösungen 374.

Everett, P. M., siehe Boxer, G. E.

Evlanova, A. V., siehe Lur'e, Ju. Ju.

Fairhall, L. T. Colorimetrische Berylliumbestimmung 445.

Fargher, R. G., und Higginbotham, L. Bestimmung des Wachsgehaltes von Rohbaumwolle 320.

Farmilo, C. G., und Lucas, G. H. W. Mikrochemische Reaktionen zur Identifizierung von Metopon (Methyldihydromorphinon) 473.

Fashena, G. J., und Trevarrow, V. Bestimmung von Jod 59.

Fatome, M., siehe Fleury, P.

Faucherre, I., siehe Souchay, P.

Favre, R. Polarographische Analyse von Produkten der Zinkmetallurgie 282.

Fee, D. A., Cruger, D., und Collier, H. B. Bestimmung des Reststickstoffs 235.

Fehér, F., Klug, H., und Emmerich, L. Quantitative Bestimmung von schwefelhaltigen Anionen 199.

Fehér, F., Talpay, B., und Heuer, E. Quantitative Bestimmung von schwefelhaltigen Anionen 199.

Feigl, F. Chemistry of specific, selective and sensitive Reactions 287 [L].

Feigl, F., und Aufricht, W. Nachweis von Sulfat 170.

Feigl, F., und Baumfeld, L. Analytische Auswertung von Reaktionen mit geschmolzenem 8-Oxychinolin 128.

Feigl, F., und Heisig, G. B. Anwendungen der qualitativen Reaktionen mit 8-Oxychinolin (Oxin) 361.

v. Fellenberg, Th. Bestimmung des Glycerins im Wein 25, 29, 33. — Untersuchungen über den Gebrauch von Aluminium-Kochgeschirren 334.

Fenwick, F., siehe Willard, H. H.

Fergus, D., siehe Levy, G. B.

Fertel'mejster, Ja. N., siehe Korenman, I. M.

Findlay, J. O., Smith, J. A. B., und Lea, D. H. Citronensäure als Fettantioxygen 342.

Finkel, M. Ja., siehe Kopelevič, G. V.

Fiore, L. Indirekte acidimetrische Bestimmung des Formaldehyds 383.

Fischer, E., siehe Wieland, Th.

Fischer, H. Bestimmung von Beryllium 52. — Papierchromatographie 285.

Fischer, R., und Chalupa, L. Nachweis narkotisch wirkender Substanzen in biologischem Material 238.

Fischer, R., und Goll, H. Bestimmung des Cantharidins in den Canthariden 477.

Fischer, R., und Iwanoff, W. Bestimmung von Cantharidin 477.

Fischer, R., und Langhammer, T. Verbesserung der Gutzeitschen Arsenprobe 376.

Fischer, R., und Ruess, H. Bestimmung von Cantharidin 477.

Fischer, W. Analyse von Pflanzenschutzmitteln. III. Dinitro-rhodanbenzol, Dinitro-trichlor-benzol, Trinitro-trichlor-benzol, Tetranitrocarbazol 192.

Fitzpatrick, J., und Howells, K. W. Bestimmung des Serumeisens 242.

Fletcher, M. H. Bestimmung von Lithium in Mineralien und Gesteinen 129.

Fleury, P., Courtois, J., und Wickström, A. Oxydation von Gluconsäure mit Perjodat 388.

Fleury, P., und Fatome, M. Bestimmung des Glycerins im Wein 26.

Fleury, P., und Joly, M. Bestimmung von Inosit 300.

Fleury, P., und Recoules, A. Chemische Bestimmung von Inosit in Gegenwart von Kohlenhydraten 299.

Florenthin, D., und Vandenberghe, H. Quantitative Bestimmung von Trinitrobenzol 274.

Flotow, F. Barbitursäure- und Saccharinnachweis 154.

Fogo, J. K., und Popowski, M. Bestimmung organischer Schwefelverbindungen in Heizgasen 397. — Verbesserung der colorimetrischen Methylenblaumethode zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff 377.

Fox, Ch., siehe Maron, D.

Francis, C. V. Bestimmung der Diglykole in Mischungen von Äthylen- und Propylenglykolen 386.

Frayser, R., siehe Hickam, J. B.

Fred, M., und Putscher, R. Identifizierung von Schmierölen 124.

Frediani, H. A., siehe Neuss, J. D.

Freed, W. V., siehe Downing, J. R.

Freisler, H., siehe Spakowski, A. E.

French, C. L., siehe Peters, C. A

Frere, J. F., und Busz, J. J. Schnellbestimmung der Gemische von Diacetonalkohol, 2-Methyl-2,4-pentandiol und Isopropylalkohol 387.

Freudenberg, K. Organische Chemie 147 [L].

v. Freyhold, H., siehe v. Stackelberg, M.

Freytag, H. Bildung von Wasserstoffperoxyd oder Peroxyden bei der Photechie 77. — Zur Kenntnis und Anwendung des Nachweises von Wasserstoffperoxyd mit Bleisulfid 77 [Or]. — Nachweis von Wasserstoffperoxyd durch Schwärzung der Photoschicht 78.

Fried, J., siehe Titus, E.

Friedleger, O., siehe Müller, E.

Friedmann, Th. E. Destillations-Apparat 384.

Fu, Ying, siehe Tsai, R. K.

Fuchs, P. Chemische Güteprüfung eingesäuerten Pflanzenmaterials auf vervollkommneter Grundlage 38 [Or].

Fujiwara, M., und Shimizu, H. Mikrobestimmung von Riboflavin durch synthetische Ionenaustauscher 159.

Fulmer, E. J., Hichey, R. J., und Underkofler, L. A. Bestimmung des Glycerins mit Cer(IV)-sulfat 25.

Furman, N. H., Mason, W. B., und Pekola, J. S. Cupferron-Auszüge und -Fällungen einer Reihe von Elementen 360.

Furter, M. F., und Bussmann, G. Einfacher Kohlendioxydentwickler für die Mikrostickstoffbestimmung 292.

Gädeke, A. Schnellmethode zur Bestimmung von Natriumalginat 428 [Or].

Gaines, P. C., und Woodriff, R. Nachweis von Cadmium neben Kupfer 369.

Gall, J. F., siehe Aepli, O. T.

Gambarin, F., siehe Pavolini, T.

Garlock, E. A., und Grove, D. C. Quantitative Bestimmung von Dihydrostreptomycin durch Oxydation mit Perjodat 230.

Gasser, A., siehe Beck, G.

Gauguin, R. Leitfähigkeitstitration von Quecksilber(II)-nitrat mit Kaliumcyanid 142. — Titration von Thiocyanat mit Jodat 60.

Geilmann, W., und Isermeyer, H. Die mikrochemische Flammenanalyse 249 [Or].

Gensch, Ch., und Jander, G. Konduktometrische Untersuchungen an Amminkomplexsalzen 89 [Or].

Gentry, C. H. R., und Sherrington, L. G. Anwendung von 8-Oxychinolin zur Extraktion und photometrischen Bestimmung einiger Metalle 361. — Bestimmung des Aluminiums als Oxinat, Trennung von Eisen 50.

Gierisch, W. Pentosan-Bestimmung 324.

Gillett, T. R. Konduktometrische Bestimmung von Asche in weißem Zucker 455.

Goetz, Ch. A., Diehl, H., und Hach, C. C. Bestimmung von Kupfer in sulfidischen Erzen 365.

Goffart, G. Maßanalytische Cer(III)-Bestimmung 50.

Goldberg, A. M., siehe Savitt, S. A.

Goldensohn, J., und Sass, S. Bestimmung der Hexachlorcyclohexane über den durch Lauge abgespaltenen Chlorwasserstoff 349.

Goll, H., siehe Fischer, R.

Gonasvili, S. G. Einfache elektrometrische Methode der $p_H$-Bestimmung saurer Lösungen 278.

Gorbach, G., und Jurinka, A. Mikromethode zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln 453.

Gordon, Herstellung von Kieselsäure für Adsorptionssäulen 220.

Gordon, L., und Caley, E. R. Fällung von Magnesiumoxalat 130. — Siehe auch Caley, E. R.

Gordon, S. M., siehe Klein, D.

Gore, R. C., siehe Barnes, R. B.

Goubeau, J., siehe Böttger, W. — Siehe auch Luther, H.

Greear, J. A., und Wright, E. R. Trennung geringer Mengen Calcium von einem großen Überschuß an Magnesium 137.

Gregoire, Phosphatnachweis mit Chininsulfat 172.

Grosse, A. V., Hindin, S. G., und Kirshenbaum, A. D. Organische Elementaranalyse unter Beimischung schwerer Isotopen zur Analysensubstanz 380.

Grossmann, H., und Schück, H. Darstellung von Propylendiamin-Eisen(II)-sulfat-4-Hydrat 117.

Grove, D. C., siehe Garlock, E. A.

Guerrant, N. B., siehe Chilcote, M. E.

Guerrieri, F., siehe Ubaldini, J.

Gunther, F. N., und Blinn, R. C. Dehydrochlorierung von Hexachlorcyclohexan 348.

Gunther, F. A., siehe Blinn, R. C.

Gupta, J., und Chakrabartty, B. Dithiocarbamido-hydrazin als Reagens 359.

Das Gupta, R. N., siehe Young, I. H.

Gurevič, M. G., und Koc, Ja. M. Apparat zur Schnellbestimmung von $CO_2$ in der Luft 310.

Gurin, S., und Hood, D. B. Bestimmung von Hexosen 388.

Guthrie, J. D., siehe Lesslie, C.

Guzmán, J., siehe Massieu, G. H.

Hach, C. C., siehe Goetz, Ch. A.

Hadorn, H., und Jungkunz, R. Bestimmung geringer Mengen Mineralöl in Speiseöl 67. — Nachweis und Bestimmung des Olivenöles auf Grund seines Squalengehaltes 66.

van Haeften, siehe Hollemann.

Hässig, A., siehe Wunderly, C. H.

Hagan, L., siehe Lesslie, C.

Hahn, F. L. Bestimmung von Hydrosulfit (Dithionit) 145. — Nachweis von Borat 174. — Titrationen mit Bromat 359.

Hahn, R. B. Bestimmung kleiner Mengen von Zirkon nach der Mandelsäuremethode 446.

Haissinsky, M., und Cottin, M. Quantitative Trennung der Tellurite und Tellurate 146.

Halfter, G. Titrimetrische Bestimmung der Kieselsäure in Alkalisilicaten 373.

Hall, E. M., Lee, W. V., Ormerod, O., und Williams, E. T. Bestimmung von Fett, Eiweiß und Rohfaser 304.

Haller, H. L., siehe Schechter, M. S.

Hamaker, J. Bestimmung des Schwefels in festen Brennstoffen 466.

Hambersin, J. M. Bestimmung des Schwefels in festen Brennstoffen 466.

Hamer, A., siehe Cropper, F. R.

Hammarsten, E. Darstellung von Thymonucleinsäure aus Kalbsthymus 75.

Hammock, E. W., Beavon, D., und Swift, E. H. Titration von Thiocyanat mit Jodat 60.

Hampton, R. R. Infrarot-Spektroskopie der Polymerisate von Butadien und Styrol 124.

Hanke, M. T., siehe Koessler, K. K.

Hanna, J. G., und Siggia, S. Bestimmung von Acetylen und monosubstituierten Acetylenen 381. — Siehe auch Siggia, S.

Harkins, H. M., und Johnson, T. B. Hydrolysate von Nucleinsäure 75.

Harness, Th. Chromatographische Bestimmung von $\gamma$-Hexachlorcyclohexan 348.

Harnish, D. P., und Tarbell, D. St. Quantitative Bestimmung von Thiophenol, Diphenyldisulfid und Phenylthioacetat 321.

Harris, E. E., siehe Saemann, J. F.

Harris, W. E., siehe Kolthoff, I. M.

Harrison, G. A F., siehe Tullo, J. W.

Harrison, St. A., siehe Beesing, D. W.

Haslam, J., siehe Clasper, M.

Hatch, V. O., siehe Jordan, Ch. B.

Haul, R., siehe Cruse, K.

Hayes, R. A., siehe Schechter, M. S.

Hazel, W. M., und Eglof, W. K. Trennung des Calciums von Magnesium 137.

Hein, F. Chemische Koordinationslehre 433 [L].

Heisig, G. B., siehe Feigl, F.

Helberg, E. Bestimmung des Eigehaltes in Teigwaren 67.

Hellmich, K. Organische Chemie, Repetitorium für Studierende 147[L].

Hepenstrick, H. Colorimetrische Bestimmung kleiner Silbermengen 132.

Herbain, M., siehe Pesez, M.

Hernler, F., und Pfeningberger, R. Bestimmungsmethoden des Fluors 13.

Hessler, L. E., und Merola, G. V. Bestimmung der Cellulose in Baumwolle und Seilereifasern 162.

Heuer, E., siehe Fehér, F.

Heyrovský, J. Moderne Entwicklung der Polarographie 281.

Hichey, R. J., siehe Fulmer, E. J.

Hickam, J. B., und Frayser, R. Spektrophotometrische Bestimmung von Blutsauerstoff 231.

Higginbotham, L., siehe Fargher, R. G.

Higgins, M., siehe Custance, H. M

Higgs, D. G , siehe Evans, B. S.

Higuchi, K., und Peterson, W. H. Bestimmung von Penicillin in Fleischbrühen und Endprodukten 225.

Hindin, S. G., siehe Grosse, A. V.

Hiscox, D. J. Bestimmung von krystallisiertem Penicillin 225.

Hites, B. D , Ackerson, C. W., und Volkmer, G. H. Bestimmung von Lactose in Milchprodukten 158.

Hochberg, N., Melnick, D., und Oser, B. L. Adsorption von Aneurin an synthetischem Zeolith 404.

Hocket, R. C., Dienes, M. T., und Ramsden, H. E. Oxydative Spaltung der Glykole mit Pb-tetraacetat 294.

Hoepe, G. Bestimmung des Glycerins im Wein 29, 34.

Hoepe, G., und Treadwell, W. D. Bestimmung von Kohlenstoffdoppelbindungen 451.

Hoffmann, W., und Wilkens, G. Ermittlung von Sulfonamiden 401.

Hoffpauir, C. L., und O'Connor, R. T. Nachweis und Bestimmung von Formaldehyd mit fuchsinschwefliger Säure 150.

Hoffpauir, C. L., und Reeves, R. E. Bestimmung von glucosidischem Methoxyl 64.

Hofman-Bang, N., und Szybalski, W. Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in wäßriger Lösung 371.

Hogan, J. T., siehe Batson, D. M.

Holánek, F., siehe Wanka, J.

Hollard, A., und Bertiaux, L. Elektrolytische Trennung des Kupfers von Wismut 412.

Hollemann und van Haeften, Nachweis von Dinitrobenzol 275.

Holler, A. C. Abscheidung von Antimonsäure 414.

Holler, A. C., und Huch, R. V. Colorimetrische Nitratbestimmung 376.

Holman, W. T. M. Bestimmung von Aneurin 404.

Holness, H. Fällung von Germanium durch Tannin 447. — Reduktion von antimonhaltigen Zinnlösungen 373.

Holness, H., und Kear, R W. Untersuchung von Zirkonmineralien und Zirkonium enthaltenden feuerfesten Materialien 447.

Holness, H., und Schoeller, W. R. Fällung von Zinn durch Tannin 447. — Siehe auch Schoeller, W. R.

Hood, D. B., siehe Gurin, S.

Hooreman, M. Mikrobestimmung von 2,3-Butandiol, Acetoin und Diacetyl 471.

Hopkinson, F. J., siehe Wernimont, C.

Hoppe-Seyler, F. A. Mikrostickstoffbestimmung 17.

Houlhan, E. J. Bestimmung des Ammoniak-Stickstoffs in Kloaken- und Industrieabwasser 316.

House, M. A., siehe Muers, M. M.

Howard, A. J., siehe Pearson, J.

Howard, B. H. Bestimmung der Hexachlorcyclohexane über den durch Lauge abgespaltenen Chlorwasserstoff 349.

Howells, K. W., siehe Fitzpatrick, J.

Hubacher, M. H. Bestimmung der Carboxylgruppe in aromatischen Säuren 63.

Hubbard, D. M. Trennung des Wismuts von anderen Salzen 242. — Siehe auch Cholak, J.

Huch, R. V., siehe Holler, A. C.

de la Huerga, J., und Popper, H. Trübungstest auf Thymol 76.

Hüttner, C., siehe Mylius, F.

Hugonet, J. J., siehe Seaman, W.

Hund, F., siehe Wagner, K. W.

Hunter, D. P., siehe Wells, J. E.

Hunter, G. Colorimetrische Bestimmung des Thymins 74.

Husmann, W. Praxis der Abwasserreinigung 218 [L].

Iglauer, H. Morphinbestimmung im Harn 238.

Ingols, R. S., und Murray, P. E. Fällung von Calciumoxalat großer Reinheit 138.

Irving, H., Andrew, G., und Risdon, E. J. Bestimmung von Quecksilberspuren 357.

Irving, H., Risdon, E. J., und Andrew, G. Reversion 356.

Isaev, N. G. Lokale Spektralanalyse von wenig legiertem Stahl 120.

Iseri, L. T., siehe Boyle, A. J.

Isermeyer, H., siehe Geilmann, W.

Isherwood, H., siehe Wood, C. H.

Iwanoff, W., siehe Fischer, R.

Jacobson, S. D., siehe Boyle, A. J.

James, E. M., Norris, F. W., und Wokes, F. Verfahren zur Bestimmung von Nicotinsäure 458.

Jander, G., siehe Gensch, Ch.

Janovsky, J. V. Farbreaktion zwischen Aceton und Dinitro-Verbindungen in Gegenwart von Alkali 113.

Janovsky, J. V., und Erb, L. Nachweis aromatischer Dinitroverbindungen mit Aceton 192.

Janssen, C. Elektrische Methoden für die Wasseranalyse 314.

Jean, M. Bestimmung von Antimon, Mangan und Zink in Kupferlegierungen 440. — Bestimmung von Kupfer, Quecksilber und Arsen neben sehr viel Eisen 365.

Jewsbury, A., und Osborn, G. H. Photometrische Bestimmung von Bor 139. — Siehe auch Osborn, G. H.

Job, A., und Reich. Jodometrische Bestimmung der Grignard-Verbindungen 302.

Johnson, H. R., siehe Bricker, C. E.

Johnson, M. J. Bestimmung von Kohlenstoffdoppelbindungen 451.

Johnson, T. B., siehe Harkins, H. M.

Joly, M., siehe Fleury, P.

Jonas, St., siehe Bohm, F.

Jones, F. F. Colorimetrische Bestimmung von Serumeisen mit Kaliumrhodanid 243.

Jongen, G. H., siehe Berkhout, H. W.

Jordan, Ch. B., und Hatch, V. O. Wasserbestimmung in Glykol, Glycerin und Gefrierschutzlösungen 322.

Joy, P. S., siehe Powell, J. S.

Juhlin, O. Bestimmung des Glycerins 25.

Jungkunz, siehe Hadorn, H.

Jurány, H. Mikro-Nachweisverfahren für Sulfit-Ion und schweflige Säure 56. — Neue Mikroreaktion auf Thallium 143. — Neue Mikroreaktion auf Zinn 54.

Jureček, M., siehe Wanka, J.

Jurinka, A., siehe Gorbach, G.

Justi, E., siehe Wagner, K. W.

Kahane, E., und Sackur, O. Bestimmung von N-alkylierten Pyridinen 394.

Kaiser, H. Spektrochemische Analysenverfahren für Schiedsanalysen 118.

Karchmer, J. H., und Dunahof, J. W. Quantitative Bestimmung von schwefelhaltigen Anionen 199.

Katz, S., siehe Leininger, E.

Kaufer, K. B. Röntgenpulverdiagramm des $\gamma$-Hexachlorcyclohexans 222.

Kear, R. W., siehe Holness, H.

Keeler, B. T., siehe Coy, H. N.

Keller, J. M. Bestimmung des Gehaltes an Gipsdihydrat in technischem Halbhydrat 319.

Kettering, J. H., und Conrad, C. M. Bestimmung der Cellulose 163.

Kiermeier, F., und Patschky, A. Bestimmung des gebundenen Fettes in Lebensmitteln mit Hilfe von Zephirol 455.

King, E. J. Katalysator bei der Veraschung 17.

Kingsley, G. R., und Schaffert, R. R. Bestimmung von freiem Cholesterin und Gesamtcholesterin durch direkte Chloroformextraktion 153.

Kirk, P. L. Fehlerquellen bei der Veraschung 17.

Kirshenbaum, A. D., siehe Grosse, A. V.

Kjeldahl-Parnas. Mikrostickstoffbestimmung 17.

Klatzkin, Ch., Norris, F. W., und Wokes, F. Bestimmung von Nicotinsäure in Lebensmitteln 459.

Klein, A. K., und Wichmann, H. J. Cadmiumverluste bei der Veraschung 241.

Klein, D., und Gordon, S. M. Bestimmung von d-Tubocurarin 475.

Kleinmann. Beschleuniger beim Kjeldahl-Aufschluß 426.

Klement, R. Allgemeine und anorganische Chemie in einer Übersicht [L] 432. — Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen und präparativen Chemie 106.

Kline, A. A., siehe Saemann, J. F.

Klingenberg, J. J., siehe Oesper, R. E.

Klinger, P., und Schliessmann, O. Spektrochemische Untersuchung kleinster Flächenzonen 120.

Klingmüller, V. Zur Technik der Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Parnas 17 [Or].

Klug, H., siehe Fehér, F.

Knecht, E., und Streat, G. H. Bestimmung des Wachsgehaltes von Rohbaumwolle 320.

Koc, Ja. M., siehe Gurevič, M. G.

Koch, C. W., Simonson, T. R., und Tashinian, V. H. Mikroazotometer 448.

Koch, F. J. Kjehldahl-Aufschluß mit Zusatz von Überchlorsäure 426 [Or].

Kocherigina, T. V., siehe Raykhinsteyn, Z. G.

Kodicek, E., und Chaudhuri, D. K. Bestimmung von Nicotinamid 237.

Kodicek, E., und Wang, Y. L. Fluorometrische Bestimmung von Riboflavin 159. — Siehe auch Chaudhuri, D. K.

Koehn, R. C., siehe Cooley, M. L.

Köjendahl, K. Qualitativer Nachweis von reinem Trinitrobenzol durch Farbreaktion 274.

Koelbel, H., siehe Luther, H.

König. Reaktion auf Pyridin 460.

Koessler, K. K., und Hanke, M. T. Diazoreagens 74.

Kohn, M. Empfindlicher Nachweis für Wasserstoffperoxyd 46. — Löslichkeit von Eisen(II)- und Eisen(III)-cyaniden 362.

Kolb, J. I. Extraktion von Lipoiden aus Gewebe 479.

Kolthoff, I. M. Titerstellung von Säuren mit Kaliumjodat 359.

Kolthoff, I. M., Harris, W. E., und Matsuyama, G. Polarographische Bestimmung von Nitrat 321.

Kolthoff, I. M., und Langer. Amperometrische Titrationsapparatur 393.

Kolthoff, I. M., und Liberti, A. Amperometrische Titration von Kupfer(II) und Eisen(III) mit Cupferron 439.

Kolthoff, I. M., und Probst, R. L. Polarographische Bestimmung von fünfwertigem Antimon in Gegenwart fünfwertigen Arsens 282.

Komarovskaja, A. A. Spezifischer Nachweis des Cadmiums 369.

Kopelevič, G. V., und Finkel, M. Ja. Bestimmung der Harze in Absorptionsölen 72.

Korenman, I. M. Bestimmung des Titans 12.

Korenman, I. M., und Fertel'-mejster, Ja. N. Ultramikrowaagen 278.

Koritnig, S. Die Bestimmung sehr kleiner Fluorgehalte in Gesteinen 1 [Or].

Kortüm, G. Ultraviolett-Absorption von Dinitrobenzol 275.

Kossel, W., siehe Wagner, K. W.

Kovalenko, P. N. Elektrolytische Trennung des Kupfers von kleinen Mengen Cadmium 50.

Kratky, O., siehe Wagner, K. W.

Kratz, L. Die Glaselektrode und ihre Anwendungen 429 [L].

Kretschmer, P. M. Strahlung beim Zerfall der Wasserstoffperoxyd-Moleküle 78.

Kringstad, H., und Naess, T. Reaktion nach König 460.

Kröller, E. Quantitative Bestimmung aliphatischer Amine im Sprit 157.

Kroner, R. C., siehe Moore, W. A.

Kruckenberg, W. Trennung und Bestimmung von Aminosäuren 391.

Krusen, F., siehe Täufel, K.

Kuhnis, G. P., siehe Wollish, E. G.

Kullmann, R., siehe Champetier, B.

Kumins, Ch. A. Bestimmung von Zirkon mit Mandelsäure 445.

Kunstmann, F. W. Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak in Pflanzennährlösungen 145.

Kurtz, D. M., siehe Beesing, D. W.

Kut'in, S. I., siehe Zitkova, A. S.

Kuznetzov, V. I. Reaktion von Antimon(V) mit Methylviolett 441.

Labalade, M., siehe Lacroix, S.

McLachlan, T., siehe Lyne, F. A.

Lacroix, S. Bestimmung von Gallium in Bauxit 53.

Lacroix, S., und Labalade, M. Colorimetrische Bestimmung von Mangan und Chrom 213.

Ladisch, R. K., und Baker, C. E. Verbesserung der Genauigkeit polarographischer Anlagen 282.

McLafferty, F. W., siehe Pagel, H. A.

Lambert, J., siehe Arthur, P.

Lambie, D. A. Bestimmung von kleinen Arsenmengen 211. — Colorimetrische Bestimmung von Arsen nach der Molybdänblaumethode 379. — Trennung von Wolframsäure und Arsensäure 379.

Lampe, F., siehe Luther, H.

Landry, A. S. Polarographische Bestimmung von Benzol 284.

Lane, T., siehe Starr, C. E. jr.

Langenbeck, W. Einführung in die Organisch-Technische Chemie 148 [L].

Langer, siehe Kolthoff, I. M.

Langhammer, T., siehe Fischer, R.

Langenau, E. E. Bestimmung von Thymol in Thymianöl 472.

Laug, E. P. Bestimmung von Wismut in biologischem Material 241.

Laug, E. P., und Nelson, K. W. Bestimmung des Wismuts als Dithizonat 242.

Launer, H. F. Bestimmung der Cellulose 163.

Lea, D. H., siehe Findlay, J. O.

Lederer, M. Trennung von Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid durch Papierchromatographie 286.

Lee, W. V., siehe Hall, E. M.

Leibmann, W., siehe Seaman, W.

Leininger, E., und Katz, S. Fluorometrische Bestimmung der Äpfelsäure und von 2-Naphthol 385. — Fluorometrisches Verfahren zur Bestimmung von Citronensäure 150.

Leipert, Th. Bestimmung des Reststickstoffs in Blut, Serum oder Plasma 235.

Leland, M. L., siehe Tennent, D. M.

Lesslie, C., Hagan, L., u. Guthrie, J. D. Bestimmung des Wachsgehaltes von Rohbaumwolle 320.

Levin, H., siehe Milberger, E. C. — Siehe auch Uhrig, K.

Levy, G. B., Fergus, D., und Caldas, J. M. Bestimmung von Benzylpenicillin in Fleischbrühen durch Fällung mit N-Äthylpiperidin 227.

Liberti, A., siehe Kolthoff, I. M.

Liesegang, R. E. Wasserstoffperoxyd, Strahlung 77.

Lifšic, M. M., und Minenko, O. A. Bestimmung des verbrennlichen Schwefels in Brennstoffen 70.

Lindsley, Ch. H., und Yoe, J. H. Bestimmung des Kohlenoxyd-Gehaltes der Luft 306.

Lingane, J. J. Elektroanalysen unter Kontrolle des Kathodenpotentials 356.

Lingane, J. J. Instrument für die Elektroanalyse 355. — Polarogramme nach ungedämpfter Arbeitsmethode 282. — Quantitative elektrolytische Abscheidung von Kupfer aus Chlorwasserstoffsäurelösungen 410.

Lingane, J. J., und Pecsok, R. L. Volumetrische Bestimmung von Nitrat-Ion 375.

Linsley, S. G., siehe Barnes, R. B.

Litvinova, N. S., siehe Chlopin, N. Ja.

Lohmann, K. Veraschung zur Phosphorbestimmung 17.

Lucas, G. H. W., siehe Farmilo, C. G.

Luce, E. N., siehe Reinke, R. C.

Lugovoy, J. K., siehe Natelson, S.

Luke, C. L. Verflüchtigung von Arsen aus chlorwasserstoffsaurer Lösung 410.

Lur'e, Ju. Ju., und Evlanova, A. V. $p_H$-Bestimmung in Abwässern 315.

Luther, H., Koelbel, H., Ruschenburg, E., und Lampe, F. Dehydrochlorierung von Hexachlorcyclohexan 348.

Luther, H., Lampe, F., Goubeau, J., und Rodewald, B. W. Raman-Spektroskopie zur Analyse der Hexachlorcyclohexane 220.

Lykken, L., Treseder, R. S., und Zahn, V. Analyse von Kresol-Gemischen 300.

Lyne, F. A., und McLachlan, T. Bestimmung von Trichloräthylen im Wasser 315.

Ma, T. S., und Zuazaga, G. Katalysator bei der Veraschung 17.

Maassen, G. Potentiometrische Schnellbestimmung von Mangan in Leichtmetallegierungen 211.

Machemer, P. E., und McNabb, W. M. Halbmikrobestimmung von Ammoniak 291.

Macher, F., siehe Mika, J.

Maclagan, N. F. Testreagens auf Thymol 76.

Maclay, siehe McCready.

Mader, Bestimmungsmethoden des Fluors 13.

Mager, D. Neue Methode zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Phosphaten 270 [Or].

Magill, P. L., Rolston, M. V., und Bremner, R. W. Bestimmung von freiem Schwefel in der Atmosphäre 313.

Malov, S. J. Bestimmung von Wolfram 57.

Maltby, J. G., und Primavesi, H. R. Bestimmung von Aldehyden, Ketonen und Acetalen 295.

Manchester, M., siehe Englis, D. T.

Mandel, J. Wert statistischer Methoden 209.

Mariani, A. Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Vitamin A und von $\beta$-Carotin in der Leber 216.

Marín, J. L., siehe Buscarons, F.

Markham, E. Mikrostickstoffbestimmung 17, 20.

Markham, R., und Smith, J. D. Chromatographie von Nucleinsäure-Derivaten 287.

Maron, D., und Fox, Ch. Einwirkung von Xanthogenat auf 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol 115.

Maron, S. H., Ulevitch, I. N., und Elder, M. E. Anwendung konduktometrischer und potentiometrischer Verfahren zur Analyse von Fett- und Harzsäuren und Seifen 164.

Marsh, I. C. Trennung des Samariums und Europiums von anderen seltenen Erden 142.

Marshall, H. Colorimetrische Bestimmung von Mangan 212.

Martin, F. B., siehe Burriel Marti, F.

Martin, R. W. Bestimmung von Verbindungen der Äthylenreihe 61.

Marty, A. Bestimmung von Ruß in gefülltem Gummi 318.

Marvin, G. G., siehe Chapman, F. W. jr.

Mason, W. B., siehe Furman, N. H.

Massieu, G. H., Guzmán, J., Cravioto, R. O., und Calvo, J. Bestimmung einiger essentieller Aminosäuren in Lebensmitteln 160.

McMaster, M. M., siehe Peters, C.A.

Masurova, A. J. Photocolorimetrische Nickelbestimmung im Stahl 214.

Matsuma, G., siehe Kolthoff, I. M.

Matt, Fr., siehe Strohecker, R.

Maurel, A. Bestimmung von Athranilsäuremethylester und Indol 472.

Mecherly, P. A., siehe Elofson, R. M.

Meisner, G., siehe Raabe, S.

Meites, L., und Colichman, E. L. Polarographische Bestimmung von Kupfer, Blei und Eisen 366.

Melissinos, J. C., und Skylakakis, G. G. Bestimmung von Alkohol im Blut 232.

Melnick, D., siehe Hochberg, N.

Merola, G. V., siehe Hessler, L. E.

Mervel, R. V. Trennung des Eisens von Aluminium 50.

Meyer, R. J., und Schulz, W. Fällung des Fluors als Lanthanfluorid 10.

Michaelis, H. F., und Straub, H. H. Bestimmung des Vitamins C im Blutplasma, Serum und im Vollblut 236.

Mika, J., Macher, F., und Vorsatz, B. Lichtquelle für die Spektralanalyse 118.

Milazzo, G. Mikromethode zur Abtrennung und Bestimmung von Gold 442.

Milberger, E. C., Uhrig, K., Becker H. C., und Levin, H. Bestimmung von Wasser in Chlorwasserstoff 364.

Miles, J. W., siehe Englis, D. T.

Miller, E. J., siehe Shirley, R. L.

Miller, R. D., und Russell, M. B. Pneumatisch wirkendes Detektorgerät für die Infrarot-Gasanalyse 123.

Mills, M. B., Damron, Ch. M., und Roe, J. H. Bestimmung von Ascorbinsäure, Dehydroascorbinsäure und Diketogulonsäure 217.

Milton, R. F. Nachweis von freiem Chlor oder Brom 57.

Milton, R., und Duffield, W. D. Colorimetrische Bestimmung von Arsenat 211.

Minenko, O. A., siehe Lifšic, M. M.

Mitchell. Untersuchung von Trikresylphosphat 320.

Mittag, R., siehe Cruse, K.

Monnier, D., siehe Wenger, P. E.

Moore, C. V., Arrowsmith, W. R., Quilligan, J. J., und Read, J. T. Bestimmung von Eisen im Serum 243

Moore, T. E., siehe Arthur, P.

Moore, W. A., Kroner, R. C., und Ruchhoft, C. C. Ermittlung des biochemischen Sauerstoffbedarfs in Abwässern 70.

Morel und Chavassieu. Nachweis von Osen 114.

Morris, D. L. Verwendung von Anthron zur Bestimmung von Kohlenhydraten 230.

Morris. Bestimmung von Aminen 473.

Morsan, B., siehe Njegovan, V.

Mosher, R. E., siehe Willard, H. H.

Müller, E., und Friedleger, O. Bestimmung von Perjodsäure 27.

Müller, P., siehe Urech, P.

Muers, M. M., und House, M. A. Äther-peroxyd als Fehlerquelle bei der Milchfettbestimmung 157.

Mulryan, B. J., siehe Cucci, M. W.

Munter, P. A., siehe Aepli, O. T.

Muraour, H. Qualitativer Nachweis von Trinitrobenzol durch Farbreaktion 274.

Murray, P. E., siehe Ingols, R. S.

Mussil, J. Einwirkung von Bakterien auf Citronensäure 346.

Myers, G. B., siehe Boyle, A. J.

Mylius, F., und Hüttner, C. Trennung des Antimonpentachlorids von Antimontrichlorid 377.

McNabb, W. M., siehe Machemer, P. E.

Naess, T., siehe Kringstad, H.

Natelson, S., Lugovoy, J. K., und Pincus, J. B. Bestimmung von Epinephrin 480.

Neelakantam, K., und Rangaswami, G. Colorimetrische Bestimmung von Bor 139.

Nelson, K. W., siehe Laug, E. P.

Neu, R. Die Unterscheidung von Metaphosphat gegenüber Orthophosphat und Pyrophosphat 102 [Or].

Neuman, W. F., siehe Cucci, M. W., siehe auch Underwood, A. L.

Neuss, J. D., und Frediani, H. A. Bestimmung von reduziertem Eisen in Vitamin-Anreicherungen 217.

Niemann, C., siehe Bennett, E. L., siehe auch Sease, I. W.

van Nieuwenburg, C. J., und Nitenbroek, G. Mikronachweis von Lithium 364.

Niezoldi, O. Potentiometrische Analyse im Laboratorium der Stahl- und Eisenindustrie 467.

Nitenbroek, G., siehe van Nieuwenburg, C. J.

Njegovan, V., und Morsan, B. Quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen VII. Über die formelreine Ausscheidung des Mangan(II)-ammoniumphosphates 187 [Or].

Norman, S. L., siehe Conn, J. B.

Norris, F. W., siehe James, E. M., siehe auch Klatzkin, Ch.

North, H. Colorimetrische Bestimmungsmethode von Capsaicin in Oleoresina capsici 402.

Norton, F. J. Qualitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffreste in organischen Siliciumverbindungen und Polymeren 162.

Norwitz, G. Elektrolytische Abscheidung von Kupfer und Arsen aus chlorwasserstoffsauren Lösungen 410 [Or]. — Elektrolytische Bestimmung von Kupfer aus phosphorsaurer Lösung 436. — Bemerkungen zur Bestimmung des Antimons in Kupfer-Legierungen 414 [Or]. — Elektrolytische Bestimmung des Zinns 266 [Or]. — Eine Methode zur elektrolytischen Trennung des Kupfers von kleinen Mengen Wismut 412 [Or].

Norwitz, G., Boyd, Th. F., und Bachtiger, F. Bestimmung von Zinn in Manganbronzen 374.

Norwitz, G., und Norwitz, I. Colorimetrische Bestimmung des Eisens in Manganbronze 268 [Or].

Norwitz, I., siehe Norwitz, G.

Nowak, M., siehe Cheftel, H.

Nutten, A. J. Propylendiamin-Eisen (II)-sulfat-4-Hydrat als Standard für die Oxydimetrie 117.

Nutten, A. J., und Sabiston, L. Entfernung der Phosphorsäure im Gange der einfachen qualitativen Analyse 127.

Nydahl, F. Colorimetrische Bestimmung von Mangan 212.

Odekerken, J. M. Empfindlichkeit und Spezifität von Anionenreaktionen 166 [Or].

Oesper, P. Titerstellung von Säuren mit Kaliumjodat 359.

Oesper, R. E., und Klingenberg, J. J. Bestimmung von Zirkon 446.

Oesterling, M. J. Bestimmung von Ascorbinsäure, Dehydroascorbinsäure und Diketogulonsäure 217.

Oetzel, M., siehe Zeile, K.

Oppermann, A. Bestimmung von Eiweiß 74.

Ormerod, O., siehe Hall, E. M.

Osborn, G. H., und Jewsbury, A. Aluminium-Beryllium-Trennung nach der Benzoatmethode 136. — Qualitative Trennung von Aluminium und Beryllium durch Papierchromatographie 285.

Osborn, G. H., und Stross, W. Modern Methods for the Analysis of Aluminium Alloys 435 [L].

Osborn, G. H., siehe auch Jewsbury, A.

Oser, B. L., siehe Hochberg, N.

Ošerovič, R. E., und Rabovskij, G. V. Phototurbidimetrische Methode der $SO_2$-Bestimmung in Gegenwart von Stickoxyden 378.

Osnos, M., siehe Dische, Z.

Ospenson, J. N. Verwendung von oberflächenaktiven Agenzien 279.

Othmer, D. F., siehe Savitt, S. A.

Ovenston, T. C. J. Chromatographische Untersuchung von Motorentreibstoffen 398.

Ovenston, T. C. J., und Parker, C. A. Die Eisen(III)-Thiocyanatreaktion 57.

Paech, K. Biochemie und Physiologie der sekundären Pflanzenstoffe 463 [L].

Pagel, H. A., Toren, P. E., und McLafferty, F. W. Trennung der Essigsäure von Salzsäure durch Ausschütteln mit Tributylphosphat 385.

Paget, M., und Desodt, J. Neue Farbreaktion auf Essigsäure 383.

Palfray, L. Katalysator bei der Veraschung 17.

Palisca, A., siehe Berta, R.

Pallaud, R. Bestimmung von Äthylalkohol 382. — Qualitative Analyse von Kunststoffen 468.

Palm, A., und Roth, H. Registrierinstrumente 430 [L].

Pantlitschko, M., Benger, H., und Schmid, J. Nachweis und Bestimmung geringer Mengen von Antistin 244.

Paquot, C. C., und Perron, R. Bestimmung der Verseifungszahl von Wachsen 298.

Parker, C. A. Bestimmung von Nitriten mit α-Naphthylamin 374. — Siehe auch Ovenston, T. C. J.

Parkes, A. E. Bestimmung der wirksamen Kohlensäure in Backpulver 452.

Parmentier. Nachweis von Silicat-Ion 173.

Parnas, Mikrostickstoffbestimmung 17, 19, 20.

Pasquali, W., siehe Ciusa, W.

Patrick, R., und Wright, J. F. H. Bestimmung von Aneurin in pharmazeutischen Präparaten 403.

Patschky, A., siehe Kiermeier, F.

Patterson, G. D., siehe Downing, J. R.

Patterson, W. J., siehe Ramsey, L. L.

Pavolini, T., und Gambarin, F. Nachweis von Edelmetallen 132, 133.

Pearson, J. Polarographische Bestimmungen 66.

Pearson, J., und Howard, A. J. Bestimmung von anorganischen Nitraten in Sprengmitteln 321.

Pechman, H., und Welsh, W. Reaktion zwischen Äpfelsäure und 2-Naphthol 385.

Pecsok, R. L., siehe Lingane, J. J.

Pekola, J. S., siehe Furman, N. H,

Peregud, E. A. Bestimmung von Giftstoffen in der Luft 311.

Peronnet - Truhaut. Qualitativer Nachweis von Trinitrobenzol durch Farbreaktion 274.

Perrin, C. H. Bestimmung von Pottasche in Düngemitteln 69.

Perron, R., siehe Paquot, C. C.

Pesez, M. M. Bestimmung von Vitamin D 458.

Pesez, M., und Herbain, M. Bestimmung des Ergosterins 458.

Petackij, V. J., siehe Edel'štejn, S. A.

Peters, C. A., McMasters, M. M., und French, C. L. Stabilisierung der Ferrirhodanidfarbe mit Wasserstoffperoxyd 269.

Petersen, E. M., siehe Barnes, R. B.

Peterson, H. E., siehe Sill, C. W.

Peterson, W. H., siehe Higuchi, K.

Pfeningberger, R., siehe Hernler, F.

Philipps, W. M., und Wake, W. C. Mikromethode zur Bestimmung der Jod- und Bromzahl 450.

Pieters, H. A. J. Steigerung der Genauigkeit bei der Bestimmung von Ammonium nach der Formaldehyd-Methode 145.

Pieters, H. A. J., und Popelier, C. Bestimmung des Schwefels in festen Brennstoffen 466.

Pincus, J. B., siehe Natelson, S.

Plotkin, N. Z., Usatenko, Ju. I., und Bulachova, P. A. Schnellmethode zur Bestimmung von Eisen(II)-oxyd in Agglomeraten 58.

Podojnikova, K. V., siehe Černyj, A. T.

Polis, R. D., Berger, L. B., und Schrenck, H. H. Bestimmung von Kohlenmonoxyd 306.

Polley, J. R., Bestimmung von anorganischem Phosphat in Plasma und Urin 480.

Popelier, C., siehe Pieters, H. A. J.

Popowsky, M., siehe Fogo, J. K.

Popper, H., siehe de la Huerga, J.

Posstowski, I. J., und Chmelewski, W. J. Volumetrische Bestimmung von Anthracens 155.

Post, O., siehe Craig, L. C

Poulton, F. C. J., siehe Bauminger, B. B.

Powell, J. S., und Joy, P. C. Bestimmung geringer Mengen von Sauerstoff in Kohlenwasserstoffgasen 288.

Pozzi-Escot, M. Emm. Einfacher gasvolumetrischer Apparat 46.

Prat, J. Trennung und Bestimmung von tertiären Arsinen 302. — Siehe Coutier, L.

Price, R. T., siehe Wollish, E. G.

Primavesi, H. R., siehe Maltby, J. G.

Pringsheim, P., und Vogels, H. Fluorescenz-Reaktion auf Thallium 370.

Probst, R. L., siehe Kolthoff, I. M.

Prokoshew, Ss. M., und Ssaweljewa, O. N. Gehalt der Kartoffel an Citronensäure 346.

Putscher, R., siehe Fred, M.

Quilligan, J. J., siehe Moore, C. V.

Raabe, S., und Meisner, G. Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration und der Titrationsacidität in kleinsten Mengen Schweiß 478.

Rabovskij, G. V., siehe Ošerovič, R. E.

Radmacher, W., und Ebert, W. Einführung in die Chemie 208 [L].

Rahn, H. J. Qualitativer Nachweis von Cadmium neben Kupfer mit Hilfe von Kaliumxanthogenat 263 [Or].

Raine, P. A. Bestimmung des Aluminiums als Oxinat, Trennung von Eisen 50.

Rajchinštejn, C. G. Bestimmung geringer Mengen Kupfer mittels Hydrazinsulfat 436.

Ramsden, H. E., siehe Hocket, R.C.

Ramsey, L. L., und Patterson, W. J. Verteilungs-Chromatographie zur Trennung und Identifizierung der Bestandteile des Handels-Hexachlorcyclohexans 219.

Rancourt, M., siehe Dupire, A.

Rangaswami, G., siehe Neelakantam, K.

Rantscheff, D., siehe Borsche, W.

Rao, R., siehe Dey, B.

Rappaport, F., und Eichhorn, F. Mikrobestimmung von Nichteiweiß-Stickstoff in Blut, Serum oder Plasma 234.

Rauen, H. M., und Buchka, M. Veraschung organischer Substanzen 17.

Rây, P., und Rây, R. M. Dithiooxamid als Reagens auf Kupfer 440.

Rây, R. M., siehe Rây, P.

Raykhinsteyn, Z. G., und Kocherigina, T. V. Titrationen mit Bromat 359.

Read, J. T., siehe Moore, C. V.

Recoules, A., siehe Fleury, P.

Rees, M. W., siehe Chibnall, A. G.

Reeves, R. E. Direkte Titration von cis-Glykolen mit Bleitetraacetat 294. — Siehe auch Hoffpauir, C. L.

Reich, siehe Job, A.

Reihlen, H. Remsens Einleitung in das Studium der Chemie 431 [L].

Reines, R. E., siehe Vol'fkovič, S. J.

Reinhold, J. G. Photocolorimetrie mit direkter Ablesung 280.

Reinke, R. C., und Luce, E. N. Bestimmung von Kohlenstoffdoppelbindungen 451.

Reinschreiber, J. E. Bestimmung der Verseifungszahl 298.

Reinschreiber, J. E., und Wollermann, L. A. Bestimmung der Verseifungszahl 298.

Reitzenstein, F., und Stamm, G. Nachweis aromatischer Dinitroverbindungen mit Aceton 192. — Reaktion von Aceton mit Dinitro-Verbindungen 113.

Remsen, siehe Reihlen, H.

Revis, D., siehe Bolton, E. R.

Reynolds, B., siehe Alicino, J. F.

Reynolds, C. A., und Rogers, L. B. Polarographische Bestimmung von Kupfer, Blei und Eisen 366.

Richmond, H. D., siehe Bolton, E. R.

Rieche, A. Polymeres Äthylidenperoxyd im peroxydischen Äther 158.

Rienäcker, G., siehe Böttger, W.

Risdon, E. J., siehe Irving, H.

Roberts, K. H., siehe Bricker, E. C.

Robinson, J. C. Bestimmung von Serumkupfer 244.

Rodewald, B. Die gleichzeitige polarographische Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Nickel und Zink in Lagermetallen 81 [Or].

Rodewald, B. W., siehe Luther, H.

Roe, J. H., siehe Mills, M. B.

Rogers, L. B., siehe Reynolds, C. A.

Rolston, M. V., siehe Magill, P. L.

Roman, W. Bestimmung von Butadien in Gegenwart von Isobutylen 464.

Roos, W., siehe Thaler, H.

Rosenblum, Ch., siehe Dux, J.

Rosselet, F., siehe Stein, A. P.

Rossum, J. R. Kontrolle der Genauigkeit von Wasseranalysen 313.

Roth, H. Chemische Bestimmung des Gammexans (des $\gamma$-Isomeren des Hexachlorcyclohexans) in technischen Produkten durch Dehydrochlorierung 347 [Or]. — Siehe auch Palm, A.

Roux, A. Farbreaktionen des Streptomycins 229.

Rozenberg, T. S., siehe Vol'fkovič, S. J.

Ruchhoft, C. C., siehe Moore, W. A.

Rudy, H. Vorkommen von Citronensäure 342.

Rueß, H., siehe Fischer, R.

Ruschenburg, E., siehe Luther, H.

Rusconi, Y., siehe Wenger, P. E.
Russel, L., siehe Steele, S. D.
Russell, M. B., siehe Miller, R. D.
Rynasiewicz, J. Einfache Form der Quecksilberkathodenzelle 210.

Sabiston, L., siehe Nutten, A. J.
Sabo, C. W., siehe Coy, N. H.
Sack, W. Eine schnelle, vereinfachte spektralphotometrische Bestimmungsmethode für kleine Konzentrationen, gezeigt am Beispiel des Eisens (ca. 1—10 $\gamma$ Fe/ml) 13 [Or]. — Quantitative Bestimmung von Natriumsulfat, Natriumsulfit, Natriumthiosulfat, Natriumsulfid und Natriumpolysulfid ($Na_2S_2$), Natriumoxyd und Natriumcarbonat nebeneinander 199 [Or].
Sackur, O. Bestimmung von Substanzen mit heterocyclischem Stickstoff 395. — Siehe auch Kahane, E.
Saemann, J. F., Harris, E. E., und Kline, A. A. Bestimmung von Furfurol, Pentosan und Glucose 163.
Sage, C. E., und Dalton, W. G. Bestimmung von Thymol 473.
Salsbury, J. M., siehe Cole, J. W.
Samuelson, O. Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen und präparativen Chemie 106.
Sandell, E. B. Bestimmung des Berylliums in Silicatgesteinen 134. — Bestimmung des Galliums 53.
Sandermann, W. Spezifische Farbreaktion für Dehydroabietinsäure und ihre Anwendung bei der Analyse technischer Harze 164.
Sankaranarayan, Y., siehe Dey, B.
Sarkar, P. B., und Chatterjee, H. Bestimmung der Cellulose 162.
Sarudi, I. (v. Stetina). Die Trennung des Zirkoniums als Arsenat von Eisen, Aluminium, Thorium und Cerium 416 [Or]. — Zum Freiberger Aufschluß 424 [Or].
Sass, S., siehe Goldensohn, J.
Savitt, S. A., Goldberg, A. M., und Othmer, D. F. Colometrische Bestimmung von m- und p-Kresol in ihren Gemischen 300.
Schackmann, H., siehe Schröder, W.
Schaefer, H. Bestimmung des Kaliums in Blutserum oder Harn 240.
Schaffert, R. R., siehe Kingsley, G. R.
Schaikind, S. P. Spurenbestimmung von Kupfer, Cadmium, Nickel, Zink und Mangan in Blei 82.
Schain, Ph. Bestimmung von Fett in Milch 157.
Schechter, M. S., Soloway, S. B., Hayes, R. A., und Haller, H. L. Bestimmung von DDT. 323.
Scheffer, F. Phosphatbestimmung 319.
Schenk, W. Nachweis von Hexacyanoferrat(III) 176.
Scherrer, J. A. Bestimmung von Antimon in Bronze 414.
Scheuing, G., siehe Wieland, A.
Schindler, H. Pharmakochemischer Nachweis von Helleborus und Veratrum 403.
Schirm, Bestimmung von Morphin im Harn 238.
Schleicher, A. Arbeit und Leistung analytischer Methoden 325 [Or]. — Innerer Widerstand bei Neutralisationstitrationen 245 [Or].
Schließmann, O., siehe Klinger, P.
Schmid, J., siehe Pantlitschko, M.
Schmidt, F. W. Isolierung von Cholinchlorid mit Cadmiumchlorid 389.
Schoch, E. P., und Brown, D. G. Quantitative elektrolytische Abscheidung von Kupfer aus Chlorwasserstoffsäurelösung 410.
Schoeller, W. R., und Holness, H. Tannintrennungsmethode 447. — Zinnbestimmung nach der Tanninmethode 374. — Siehe auch Holness, H.
Schönheimer, R., und Sperry, W. M. Bestimmung von Cholesterin 153.
Schrenck, H. H., siehe Polis, R. D.
Schröder, W., und Schackmann, H. Bestimmung von Cerium als Oxalat 421.
Schück, H., siehe Großmann, H.
Schuhknecht, W., siehe Böttger, W.
Schuldiner, J. A. Reaktionen zum Nachweis von Amidon 474.
Schuler, W. A. Das zwischen Pyramidon und Oxydationsmitteln sich einstellende Redox-Gleichgewicht 280.

Schulman, J. H. Polarogramme nach ungedämpfter Arbeitsmethode 281.

Schulz, W., siehe Meyer, R. J.

Schwab, G. M., und Schwab-Agallidis, E. Selen-Katalyse beim Kjeldahl-Aufschluß 149.

Schwab-Agallidis, E., siehe Schwab, G. M.

Schwarzenbach, G., und Mitarbeiter. Trilon B 283.

Scott-Dodd, A. Bestimmung geringer Mengen Kupfer, Blei und Zink in Speisegelatine 461.

Seaman, Wn., McComas, W. H., und Allen, G. A. Wasserbestimmung nach der Methode von Karl Fischer 363.

Seaman, W., Hugonet, J. J., und Leibmann, W. Bestimmung von Cholinchlorid und Cholincitrat 389

Sease, I. W., Niemann, C., und Swift, E. H. Amperometrische und coulometrische Titrationen 356.

Segal, L., Tripp, R. C., Tripp, V. W. und Conrad, C. M. Bestimmung der Cellulose durch Säure-Bichromat-Oxydation 163.

Shahrokh, B. K., und Chesbro, R. M. Mikrobestimmung von Jod in organischer Substanz 59.

Sheibley, F. E. Bestimmung des Natriums mit 6,8-Dichlorbenzoylharnstoff 47.

Sherrington, L. G., siehe Gentry, C. H. R.

Shettles, L. B., siehe Dische, Z.

Shimizu, H., siehe Fujiwara, M.

Shippy, B. A. Bestimmung von Titan und Eisen in Titanerzen aus der gleichen Einwaage 144.

Shirley, R. L., Benne, E. J., und Miller, E. J. Cadmiumbestimmung in biologischem Material 241.

Shome, S. Ch. Gravimetrische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Aluminium und Titan mit N-Benzoylphenylhydroxylamin 366.

Shonle, H. A., siehe Corse, J. J.

Sierp, E., siehe Strohecker, R.

Siggia, S., und Hanna, J. G. Analyse von Flüssigkeiten mit drei Bestandteilen 279. — Siehe auch Hanna, J. G.

Sill, C. W., und Peterson, H. E. Qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung von Thallium 370, 371.

Silver, S., siehe Epstein, I.

Silverman, L., siehe Viles, F. J.

Simon, R., siehe Tribot, A.

Simonson, T. R., siehe Koch, C. W.

Sinabell, J., siehe Ballczo, H.

Širjaeva, T. M., siehe Urusovskaja, L. G.

Sjöstrom, G., und Emilsson, E. Citronensäure in der Milch 345.

Skalos, G., Eintropfenreaktion 442.

Skoog, D. A., und Du Bois, H. D. Bestimmung von Inden 395.

Skylakakis, G. G., siehe Melissinos, J. C.

Sljusareva, R. L. siehe Zdanova, N. V.

Smallman, B. N., siehe Berck, B.

Smith, D., und Bryant, W. M. D. Bestimmung des Wassergehaltes von Penicillin 226.

Smith, D. M., und Wiggins, G. M. Die wichtigsten Linien im Bogenspektrum der seltenen Erden 121.

Smith, G. F., und Brandt, W. W. 5,6-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin als Redox-Indicator 117.

Smith, J. A. B., siehe Findlay, J. O.

Smith, J. D., siehe Markham, R.

Smith, L., siehe Tasman, A.

Smith, R. G. Bestimmung von Ergotin 476.

Šmulevič, E. Ja. Halbmikrochemische Analyse von Hochofenschlacke 161.

Sober, A. H., siehe Epstein, I.

Solomon, M. E. Erhöhung des Feuchtigkeitsgehaltes von Lebensmitteln durch Milben 157.

Soloway, S. B., siehe Schechter, M. S.

Sonntag, G., siehe Thivolle, L.

Souchay, P., und Faucherre, I. Polarographische Bestimmung von Eisen und Kobalt in Gegenwart von Trilon B 283.

Spakowski, A. E., und Freisler, H. Bestimmung von Kupfer und Zink 134.

Sperry, W. M., siehe Schönheimer, R.

Spinks, A., Bestimmung von Antrycid 73.

Spiteri, J. Bestimmung von Erdnußöl in Mischungen mit Olivenöl 455.

Ssaweljewa, O. N., siehe Prokoshew, Ss. M.

v. Stackelberg, M. Polarographische Arbeitsmethoden 429 [L].

v. Stackelberg, M., und v. Freyhold, H. Polarographische Doppelstufe des Kupfers 83.

Stamm, G., siehe Reitzenstein, F.

Stamm, J. Chlorzahl 403.

Starkenstein, E. Phytin 52.

Starr, jr. C. E., und Lane, T. Analyse leichter Kohlenwasserstoffmischungen 464.

Stearn, A. E., siehe Vaughn, R. T.

Steel, Mikrostickstoffbestimmung 17.

Steele, S. D., und Russel, L. Photometrische Bestimmung von Kupfer 439.

Stein, A. P., und Rosselet, F. Quantitative photometrische Bestimmung von Diphenyl in Orangenschalen 161.

Steiner, E. H. Anwendung der Statistik bei der Berechnung der Bestandteile in gewissen Lebensmitteln 214.

Steiner, K., siehe Eckert, A.

Steinle, H. Bestimmung von $SO_3$ und $H_2SO_4$ im flüssigen Schwefeldioxyd Berichtigung 207 [Or].

Stephenson, R. J. Bestimmung von Fett im Abwasserschlamm 316.

Stock, J. T. Amperometrische Titration von Kupfer und Zink mit Chinaldinsäure 438. — Amperometrische Titration von Kupfer-, Zink und Cadmium-Ion mit 8-Oxychinolinlösung 49.

Stöhr, R. Colorimetrische Bestimmung der Pikrinsäure 301.

Stockes, Bestimmung der Aminosäuren nach der biologischen Methode 161.

Stoldt, W. Untersuchung von Frauenmilch 158.

Straub, H. H., siehe Michaelis, H. F.

Streat, G. H., siehe Knecht, E.

Street, H. V. Bestimmung von p-Aminosalicylsäure im Blut 233.

Stringer, W. J., siehe Tullo, J. W.

Strohecker, R., und Matt, Fr. Löslichkeit und Flüchtigkeit von Aluminium in wäßrigen Lösungen bzw. im Wasserdampfstrom 334 [Or].

Strohecker, R., und Sierp, E. Bestimmung der Ascorbinsäure durch Titration 457.

Stross, W., siehe Osborn, G. H.

Struthers, G. W., siehe Arthur, W. J.

Sulzberger, R., siehe Urech, P.

Swain, A. J. Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in schmiedbaren Aluminiumlegierungen 140.

Swenson, siehe McCready.

Swift, E. H., siehe Hammock, E. W., sowie Sease, I. W.

Szybalski, W., siehe Hofman-Bang, N.

Täufel, K., und Krusen, F. Analytik und natürliche Verbreitung der Citronensäure 341 [Or].

Talbot, A. Schnellbestimmung von Fett in Würsten 304.

Talm, H. W. Einwirkung von Xanthogenat auf 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol 115.

Talpay, B., siehe Fehér, F.

Tarbell, D. S., und Mitarbeiter. Reaktion von Acrylsäurenitril mit primären aliphatischen Aminen 393. — Siehe auch Harnish, D. P.

Tashinian, V. H., siehe Koch, C. W.

Tasman, A., und Smith, L. Bestimmung von Essigsäure und Propionsäure nebeneinander in Bakterienkulturen 384. — Bestimmung des Glycerins mit Permanganat 25.

Taubes-Steinfeld, S., siehe Baker, G. W.

Taylor, A., und Taylor, D. J. Bestimmung von Coffein in Kaffee und Kaffee-Erzeugnissen 304.

Taylor, D. J., siehe Taylor, A.

Tennent, D. M., und Leland, M. L. Bestimmung von p-Aminosalicylsäure 233.

Tesner, P. A., siehe Zdanova, N. V.

Teunissen, P. H. Bestimmung von Pentosanen in Cellulose 324.

Thaler, H., und Roos, W. Über die Bestimmung des Glycerins im Wein mittels Perjodsäure 24 [Or].

Thiele, J. Reaktion von Inden mit Benzaldehyd 395.

Thiessen, P. A., siehe Wagner, K. W.

Thivolle, L., und Sonntag, G. Bestimmung von Alkohol im Blut 232.

Thompson, L. H., siehe Clark, jr., L. C.

Thorpe, Verfahren der Löslichkeitsbestimmung zur Analyse von Stoffgemischen 218.

Tichonova, V. J. Acetonbestimmung in Gegenwart von Acetophenon 296.

Ting, Kuang S., Coon, J. M., und Conway, A. C. Spektrophotometrische Bestimmung von Procain und p-Aminobenzoesäure 75.

Tinsley, J. Nephelometrische Bestimmung des Kaliums in biologischem und landwirtschaftlichem Material 239.

Titus, E., und Fried, J. Isolierung von Streptomycin B 230.

Tompsett, S. L., und McAllister, R. A. Bestimmung des Eisengehaltes im Blutserum mit o-Phenanthrolin 243.

Topov, M. A. Colorimetrische Bestimmung von Antimon 441.

Toren, P. E., siehe Pagel, H. A.

Toribara, I. Y., und Underwood, A. L. Herstellung von Naphthazarin 444.

Torrance, S. Elektrolytische Abscheidung von Arsen aus salzsaurer Lösung 410.

Torrent, J. A. Rahmindex in der Bestimmung des Verderbgrades von Trockenei 456.

Treadwell, W. D., siehe Dorta-Schaeppi, Y., siehe auch Hoepe, G.

Treseder, R. S., siehe Lykken, L.

Trevarrow, V., siehe Fashena, G. J.

Tribot, A., und Simon, R. Einfache Schnellmethode zur Chlorbestimmung in Polyvinylchlorid 469.

Tripp, R. C., siehe Segal, L.

Tripp, V. W., siehe Segal, L.

Tsai, R. K., und Fu Ying. Analyse von Mischungen organischer Säuren durch Extraktion 62.

Tschirch, E. Qualitativer und quantitativer Nachweis von Trikresylphosphat 320.

Tullo, J. W., Stringer, W. J., und Harrison, G. A. F. Bestimmung von Aluminium in Bier 217.

Turkel'taub, N. M. Bestimmung von Methan, Äthan und der Summe der schweren Kohlenwasserstoffe in der Luft 310.

Tyler, St. W., Brooke, R. O., und Baker, W. S. Bestimmung von Sulfachinoxalin und Sulfaguanidin 461.

Tyler, W. P., siehe Beesing, D. W.

Tyree, S. Y., siehe Chapman, F. W.

Ubaldini, J., Crespi, V., und Guerrieri, F. Volumetrische Bestimmung von Anthracen 155.

Uhrig, K., Roberts, F. M., und Levin, H. Apparat zur Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoffs 289. — Siehe auch Milberger, E. C.

Ulevitch, I. N., siehe Maron, S. H.

Underkofler, L. A., siehe Fulmer, E. J.

Underwood, A. L., und Neumann, W. F. Colorimetrische Berylliumbestimmung 444. — Siehe auch Toribara, I. Y.

Unterzaucher, J. Mikro-Dumas-Methode 292.

Urech, Bestimmung von Fluor mit Yatren 4.

Urech, P., Müller, P., und Sulzberger, R. Magnesiumbestimmung in Aluminiumlegierungen 290.

Urusovskaja, L. G., und Širjaeva, T. M. Bestimmung des Gesamtstickstoffes in Calciumcyanamid 71.

Urosovskaja, L. G., und Zilina, P. J. Bestimmung von Cyaniden 297.

Usatenko, Ju. I., siehe Plotkin, N. Z.

Uzel, F. Titrationen mit Bromat 359.

Vandenberghe, H., siehe Florenthin, D.

Vandenbosch, V. Polarographische Bestimmung von Na + K, Ca, Al, Ba, Pb und Zn im Glase 48.

Vaughn, R. T., und Stearn, A. E. Spektrophotometrische Untersuchung von Mischungen von Xylol-Isomeren 393.

Vigler, M. S., siehe Conrad, A. L.

Vignau, M. Anwendung statistischer Methoden in der analytischen Chemie 209. — Siehe auch Cheritat, R.

Viles, F. J., und Silverman, L. Reaktion von Stärke und Cellulose mit Anthron 152.

Vogels, H., siehe Pringsheim, P.

Voigt, A. F., siehe Edwards, F. C.

Vol'fkovič, S. J., Reines, R. E., und Rozenberg, T. S. Thermisches Verhalten von Magnesiumammoniumphosphat-Hexahydrat 137.

Volkmer, G. H., siehe Hites, B. D.

van Voorst, F. Th. Bestimmung von wenig Fett neben viel Zucker 68.

Vorsatz, B., siehe Mika, J.

de Vries, G., siehe van Dalen, E.

Wagner, K. W., Kossel, W., Hund, F., Justi, E., Kratky, O., und Thiessen, P. A. Das Molekül und der Aufbau der Materie 431 [L].

Wake, W. C., siehe Philipps, W. M.

Wald, A. Probenahme 209.

Walker, A. D., siehe Emery, W. B.

Walker, I. F., siehe Downing, J. R.

Wang, Y. L., siehe Kodicek, E.

Wanka, J., Jureček, M., und Holánek, F. Bestimmung der Carbonylgruppe nach der Hydroxylamin-Methode 449.

Warshowsky, B., und Elving, P. I. Bestimmung von Kohlenstoffdoppelbindungen 451.

Watson, R. C., und Bowman, M. J. Mikrochemische Identifizierung des Amidons 402.

Wegner, E. Photometrische Bestimmung von Codein, Thebain und Narcotin 475.

Wells, J. E., und Hunter, D. P. Verhalten von Berylliumchlorid beim Ausschütteln von Eisen(III)-chlorid 136.

Welsh, W., siehe Pechman, H.

Wenger, P. E., Monnier, D., und Besso, Z. Mikro- und Makrobestimmung von Silber und Kupfer mit α-Nitroso-β-Naphthol 441.

Wenger, P. E., und Rusconi, Y. Réactifs pour l'analyse qualitative minérale 435 [L].

Werner, Bestimmung von Aminen 473.

Wernimont, C., und Hopkinson, F. J. Wasserbestimmung nach dem Verfahren von Karl Fischer 363.

West, P., und Compère, M. Colorimetrische Bestimmung von Kupfer in Wasser 440.

Westphal, W. H. Physik 429 [L].

Whettem, S. M. A. Bestimmung kleiner Mengen Hydrochinon in Styrol 155.

Whitehead, T., siehe Boyle, A. J.

Whitmore, F. C., und Mitarbeiter. Reaktion von Acrylsäurenitril mit Piperidin und Morpholin 392.

Wichmann, H. J., und Dahle, D. Colorimetrische Bestimmung des Fluors 7. — Siehe auch Klein, A. K.

Wickström, A., siehe Courtois, J., siehe auch Fleury, P.

Wieland, A., und Scheuing, G. Nachweis von Sulfit mit Malachigrün 170.

Wieland, Th. Verfeinerte Methode der Papierchromatographie 285.

Wieland, Th., und Fischer, E. Empfindlicher Nachweis von α-Ketosäuren 62.

Wieninger, F. M. Katalysator bei der Veraschung 17.

Wiesenberger, E. Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen und präparativen Chemie 106.

Wiggins, G. M. Unterdrückung der Cyanbanden im Kohlebogenspektrum der seltenen Erden 121. — Siehe auch Smith, D. M.

Wilberg, E. Flammenphotometrische Lithium-Bestimmung 405 [Or].

Wilkens, G., siehe Hoffmann, W.

Wilkes, W. A. R. Bestimmung des Natriums mit Fluoraluminiumsäure 47.

Willard, H. H., und Fenwick, F. Potentiometrische Bestimmung des Sulfid-Ions 200. — Quantitative Bestimmung von schwefelhaltigen Anionen 199.

Willard, H. H., Mosher, R. E., und Boyle, A. J. Colorimetrische Bestimmung von Kupfer in Magnesium und Magnesiumlegierungen 368.

Willcox, J. S., siehe Druce, E.

Willebrands, A. F. Bestimmung von Natrium und Kalium in Blutserum und Urin 72.

Willermain, M. Bestimmung von Gamma-Hexachlorcyclohexan 218.

Willgerodt, C. Einwirkung von Xanthogenat auf 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol 115.

Williams, E. F., siehe Barnes, R. B. — Siehe auch Chibnall, A. G.

Williams, E. T., siehe Hall, E. M.

Williams, K. A. Bestimmung von Milchfett, Kokosnußöl und Palmkernöl in Margarine 303.

Willits, C. O. Jodometrische Säuretitration in der Mikroanalyse 23.

Wilson, H. N. Alkalimetrische Bestimmungsmethode für Kieselsäure 372.

Wilson, T. M., und Davidson, L. P. Nachweis von Urobilinogen 237.

Wojahn. Nachweis von Sulfonamiden 402.

Wokes, F., siehe James, E. M. — Siehe auch Klatzkin, Ch.

Woldan, A. Nachweis und colorimetrische Bestimmung geringster Silbermengen 442.

Wollermann, L. A., siehe Reinschreiber, J. E.

Wollish, E. G., Kuhnis, G. P., und Price, R. T. Schnelle colorimetrische Bestimmung von $\beta$-Pyridylcarbinol 452.

Wood, C. H., und Isherwood, H. Colorimetrische Bestimmung von Beryllium in Magnesiumlegierungen 443.

Wood, E. C. Statistik der Analysenfehler 209.

Woodhouse, D. L. Bestimmung des Thymins 74.

Woodriff, R., siehe Gaines, P. C.

Woodward, F. N. Bestimmung von Monothioäthylenglykol 294.

Wright, E. R., siehe Greear, J. A.

Wright, J. F. H., siehe Patrick, R.

Wunderly, C. H., und Hässig, A. Spektrophotometrische Analyse der Antigenantikörperreaktion 479.

Wührer, J. Fütterungsversuche mit verschiedenen Aluminiumverbindungen 334.

Youden, W. I. Bewertung von Analysenmethoden auf statistischer Grundlage 209.

Yoe, J. H., siehe Cole, J. W. — Siehe auch Lindsley, Ch. H.

Young, I. H., und Das Gupta, R. N. Innerer Indikator für die Titration von Hypochlorit mit Arsenit 146.

Young, R. S. Verhalten von Beryliumchlorid beim Ausäthern von Eisen(III)-chlorid 136.

Zahn, V., siehe Lykken, L.

Zdanova, N. V., Sljusareva, R. L., und Tesner, P. A. Messung der Feuchtigkeit eines Gases 362.

Zeile, K., und Oetzel, M. Quantitative mikroanalytische Trennung und Bestimmung von Aminosäuren 390.

Zerwekh, Ch. E., siehe Anderson, J. A.

Zeumer, H. Norm-Prüfungsvorschriften für Pflanzenschutzmittel 223.

Zilina, P. J., siehe Urosovskaja, L. G.

Zimmermann, W. Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen 59.

Zitkova, A. S., und Kut'in, S. I. Acetylenbestimmung in der Luft 310.

Zook, G. E., siehe Ellis, G.

Zuazaga, G., siehe Ma, T. S.

## Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)


Absorptionsgefäß 371.

Absorptionsöle, Bestimmung der potentiellen und faktischen Harze 72.

Abwässer, $p_H$-Bestimmung 315; Ermittlung des biochemischen Sauerstoffbedarfs 70; Bestimmung des Ammoniak-Stickstoffs in Kloaken- und Industrieabwasser 316; siehe auch Wasser.

Abwasserreinigung (Husmann) 218 [L].

Abwasserschlamm, Bestimmung von Fett 316.

Acetaldehyd, Nachweis neben Formaldehyd und Aceton 114.

Acetale, Bestimmung 295.

Acetoin, Mikrobestimmung 471.

Aceton, Bestimmung in Gegenwart von Acetophenon 296; Nachweis neben Furfurol und Formaldehyd 114; Reaktion mit aromatischen Dinitroverbindungen 192.

Acetylen, Bestimmung in der Luft 310; Bestimmung monosubstituierter Acetylene 381.

Acetylgruppen, Mikrobestimmung 293.

Acrylnitril, Bestimmung 296.

Acrylsäurenitril, Nachweis 392; Reaktion mit Piperidin und Morpholin 392; Reaktion mit primären aliphatischen Aminen 393; Reaktion mit substituierten Piperidinen 392.

Adanon, siehe Amidon.

Adipinsäure, Bestimmung 470.

Adsorptionssäulen, Herstellung von Kieselsäure für Adsorptionszwecke 220.

Äpfelsäure, Reaktion mit 2-Naphthol 385; Fluorometrische Bestimmung 385.

Äpfelsaft, Bestimmung der Äpfelsäure 385.

Äthan, Bestimmung in Koksofengas 463; Bestimmung in der Luft 310.

Äthanol, Oxydation mit Dichromat 70.

Ätherische Öle, Bestimmung von Anthranilsäuremethylester und Indol 472.

Ätherperoxyd als Fehlerquelle bei der Milchfettbestimmung 157.

Äthylalkohol, Bestimmung 382; siehe auch Äthanol.

Äthylcellulose, siehe Kunststoffe.

Äthylenglykol, Analyse durch Infrarot-Spektroskopie 122; Bestimmung von beigemengten Diglykolen 386.

Äthylenreihe, Bestimmung der Verbindungen der Äthylenreihe 61.

Äthylidenperoxyd, Vorkommen im peroxydischen Äther 158.

Agglomerate, Bestimmung von Eisen-(II)-oxyd 58.

Alanin, Oxydation mit Dichromat 70.

Aldehyde, Bestimmung 295.

Alginsäure, siehe Natriumalginat.

Aliphatische Amine, quantitative Bestimmung im Sprit 157.

Aliphatische Säuren, Oxydation mit Dichromat 70.

Alkalien, Bestimmung in Silicaten 130.

Alkaloide, Nachweis in biologischem Material 238.

Alkohol, Bestimmung im Blut 232.

Alkohole, Mikro- und Halbmikronachweis mit Hilfe des Vanadin-Oxin-Komplexes 149.

N-alkylierte Pyridine, Bestimmung 394.

Allgemeine und anorganische Chemie in einer Übersicht (Klement) 432 [L].

Allyläther, Bestimmung 61.

Allylalkohol, Bestimmung 61.

Aloe, Aloin, Untersuchung 401.

Aluminium, Bestimmung als Oxinat neben Eisen 50; Bestimmung mit N-Benzoylphenylhydroxylamin 366; Polarographische Bestimmung im Glas 48; Spektrochemische Bestimmung in Kanonenmetall 119; Spektrophotometrische Bestimmung neb. Eisen 141; Bestimmung in Bier 217; Qualitative Trennung durch Papierchromatographie 285; Trennung von Beryllium 135; Trennung von Beryllium nach der Benzoatmethode 136; Trennung nach Vanadium 55; Trennung von Zirkonium 416; Natriumbestimmung 290; Spektrochemische Analyse von Aluminium und Aluminium-Legierungen 119; Untersuchung über den Gebrauch von Aluminium - Kochgeschirren 334; Fütterungsversuche mit Aluminiumverbindungen 334; Löslichkeit und Flüchtigkeit in wäßrigen Lösungen bzw. im Wasserdampfstrom 334.

Aluminiumlegierungen, Bestimmung von Kupfer 436; Bestimmung von Kupfer, Blei und Eisen 366; Bestimmung von Magnesium 290; Schnelle Methode zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes 140; siehe auch Duraluminium sowie Leichtmetall-Legierungen.

Ameisensäure, Analyse der Gemische mit Essig-, Propion- und Buttersäure 63; Bestimmung des Gehaltes an Essigsäure 383.

Amidon, mikrochemische Identifizierung 402; Reaktionen zum Nachweis 474.

Amine, Bestimmung des Gehaltes an freien Aminen 473; siehe auch aliphatische Amine sowie aromatische Amine.

p-Aminobenzoesäure, spektrophotometrische Bestimmung 75.

Aminosäuren, Bestimmung nach der biologischen Methode 161; Bestimmung im Gewebe der Ratte 286; Bestimmung in Lebensmitteln 160; Bestimmung und quantitative mikroanalytische Trennung 390.

p-Aminosalicylsäure, Bestimmung im Blut 233.

Amino-Verbindungen, Bestimmung in Carbason- und Glycarsamid-Präparaten 473.

Amminkomplexsalze, konduktometrische Untersuchungen 89.

Ammoniak, Bestimmung in Kloaken- und Industrieabwasser 316; Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen in Pflanzennährlösungen 145; Halbmikrobestimmung 291.

Ammonium, Bestimmung nach der Formaldehyd-Methode 145; Konduktometrische Bestimmung in komplexen Amminen 89.

Ammoniumsalze, Bestimmung des Ammoniakgehaltes durch konduktometrische Titration 89.

Amperometrische Titrationsapparatur 356.

Amylacetat, Bestimmung in der Luft 312.

Amylnitrat, Bestimmung von Nitrat 376.

Analysenfehler, Statistik 209.

Analysenmethoden, Bewertung auf statistischer Grundlage 209.

Analytische Methoden, Arbeit und Leistung 325.

Aneurin, Adsorption an synthetischem Zeolith 404; Bestimmung in pharmazeutischen Präparaten 403.

Anilin, Bestimmung kleiner Mengen in der Luft 311.

Anilin-Formaldehyd-Harze, siehe Kunststoffe.

Anionenreaktionen, Empfindlichkeit und Spezifität 166.

Antigenantikörperreaktion, spektrophotometrische Analyse 479.

Antimon, Abscheidung als Antimonsäure 414; Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 252, 256; Bestimmung in Blei 119; in Bronze 414; in Kupferlegierungen 414, 440.

Antimon (V), polarographische Bestimmung in Gegenwart fünfwertigen Arsens 282; Reaktion mit Methylviolett 441.

Antimonpentachlorid, Trennung von Antimontrichlorid 377.

Antimontrichlorid, siehe Antimonpentachlorid.

Anthracen, volumetrische Bestimmung 155.

Anthrachinonhaltige Drogen, colorimetrische und fluorometrische Studien 401.

Anthrazit, Bestimmung des verbrennlichen Schwefels 70.

Anthron zur Bestimmung von Kohlenhydraten 230.
Antistin, Nachweis und Bestimmung in biologischem Material 244.
Antrycid, Bestimmung 73.
Apfel, Gehalt an Citronensäure 344.
Apparat zur Ausschüttelung im Gegenstrom 126; zur Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoff 289.
Apparatur für die inn. Elektrolyse326.
Arbeit und Leistung analytischer Methoden 325.
Arecolin, Bestimmung 395.
Aromatische Amine, amperometrische Titration mit Diazoniumsalzen 393.
Aromatische Dinitroverbindungen, Nachweis 192.
Aromatische Säuren, Bestimmung der Carboxylgruppe 63.
Arsen, Bestimmung in kleinen Mengen 211; colorimetrische Bestimmung nach der Molybdänblaumethode 379; elektrolytische Abscheidung aus chlorwasserstoffsauren Lösungen410; Flammen und Mikrokrystallreaktionen 252, 257; Verbesserung der Gutzeitschen Arsenprobe 376; Verflüchtigung aus chlorwasserstoffsaurer Lösung 410; Bestimmung in Unterwasser-Schutzanstrichen 365; siehe auch Arsensäure.
Arsenat-Ion, Nachweis 172; colorimetrische Bestimmung nach der Molybdän-Methode 211.
Arsenit-Ion, Nachweis 172.
Arsensäure, Trennung von Wolframsäure 379.
Arsine, Trennung und Bestimmung von tertiären Arsinen 302.
Asche, konduktometrische Bestimmung in weißem Zucker 455.
Ascorbinsäure, Bestimmung in Lebensmitteln 217; Bestimmung durch Titration 457.
Athranilsäuremethylester, Bestimmung 472.
Atmosphärische Luft, Bestimmung von Acetylen 310; von Äthan 310; von Amylacetat 312; von Anilin 310; von Giftstoffen 311; von Kohlendioxyd 310; von Kohlenmonoxyd 306; Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe 310; Bestimmung von Methan 310; von Methylbromid 312; von Ozon 305; von freiem Schwefel 313; von Tetraäthylblei 311.
Atropin, Bestimmung 395.
Automatisch registrierender Leitfähigkeitsmesser zur Bestimmung des Salzgehaltes von Flußwasser 314.

Backpulver, Bestimmung der wirksamen Kohlensäure 452.
Badional, Bestimmung 401.
Bakterienkulturen, Bestimmung von Essigsäure und Propinsäure nebeneinander 384.
Barbitursäure, Nachweis 154.
Barbitursäurederivate, quantitative Bestimmung in Geweben und im Blut 234.
Barium, polarographische Bestimmung im Glas 48.
Bariumpolysulfid-Spritzmittel, Untersuchung 224.
Baumwolle, Bestimmung der Cellulose 162.
Bauxit, Bestimmung des Galliums 53.
Benzol, polarographische Bestimmung 284.
N-Benzoylphenylhydroxylamin (Reagens auf Cu, Fe, Al, Ti), Darstellung 366.
Benzylcellulose, siehe Kunststoffe.
Benzylpenicillin, Bestimmung 226; colorimetrische Bestimmung 228; Bestimmung durch Fällung mit N-Äthylpiperidin 227; Bestimmung des krystallisierten Natriumsalzes 228; des Procainsalzes 228.
Benzylphenylsulfid, Bestimmung 321.
Beryllium, Bestimmung mit Chinalizarin 52; colorimetrische Bestimmung 444; Bestimmung in Beryllium-Kupferlegierungen 368; in Silicatgesteinen 134; in Magnesiumlegierungen 443; qualitative Trennung durch Papierchromatographie 285; Trennung von Aluminium 135; Trennung von Vanadium 55.
Beryllium-Kupfer-Legierungen, Analyse 367.
Berylliumlegierungen, Bestimmung von Kupfer, Blei und Eisen 366.
Berylliumchlorid, Verhalten beim Ausäthern von Eisen(III)-chlorid 136.
Berylliumverbindungen, Bestimmung von Eisen 57.
Bienenhonig, Gehalt an Citronensäure 344.

Bier, Bestimmung von Aluminium 217.
Biochemie und Physiologie der sekundären Pflanzenstoffe (Paech) 463 [L].
Biochemischer Sauerstoffbedarf, Bestimmung in Abwässern 70.
Biologisches Material, Cadmiumbestimmung 241; Bestimmung des Kaliumgehaltes 239; Bestimmung von Wismut 241; fluorometrische Bestimmung von Nicotinamid 236; Nachweis und Bestimmung von Antistin 244; Nachweis narkotisch wirkender Substanzen 238.
Birne, Gehalt an Citronensäure 344.
Blei, Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 253, 257; polarographische Bestimmung 366; Bestimmung in Speisegelatine 461; polarographische Bestimmung im Glas 48; spektrochemische Bestimmung von Te, Sn und Sb in Blei 119; Spurenbestimmung von Kupfer, Cadmium, Nickel, Zink und Mangan 82.
Blut, Bestimmung von Alkohol 232; von p-Aminosalicylsäure 233; von Barbitursäurederivaten 234; Bestimmung des Kaliums 240; des Reststickstoffs 234; Mikrobestimmung von Mannit 233; siehe auch Vollblut.
Blutplasma, Bestimmung des Vitamins C 236.
Blutsauerstoff, spektrophotometrische Bestimmung 231.
Blutserum, Bestimmung des Eisengehaltes mit o-Phenanthrolin 243; Bestimmung von Natrium und Kalium mit Hilfe des Flammenphotometers 72; Bestimmung des Vitamins C 236; siehe auch Serum.
Bodenextrakte, Bestimmung des Kaliums 240.
Bor, colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen 370; photometrische Bestimmung 139; Schnellbestimmung in organischen Borverbindungen 148.
Borat-Ion, Nachweis 173.
Brennstoffe, Bestimmung des Schwefels 466.
Brenztraubensäure, empfindlich. Nachweis 62.
Bronze, Bestimmung von Antimon 414; Bestimmung von Kupfer 436; spektrographische Analyse 119.
Brom, jodometrische Mikrobestimmung 293; spezifischer Nachweis von freiem Brom 57.
Bromat-Ion, Qualitativer Nachweis 168.
Bromid, Trennung von Chlorid, Jodid und Rhodanid durch Papierchromatographie 286.
Bromid-Ion, Qualitative Reaktionen 166.
Bromzahl, Mikrobestimmung 450.
Bucheckernschalen, mikrochemischer Nachweis in Zimtfälschungen 159.
Butadien, Bestimmung neben Isobutylen 464; Infrarot-Spektroskopie der Polymerisate 124.
2,3-Butandiol, Mikrobestimmung 471.
Buttersäure, Analyse der Gemische mit Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure 62.

Cadmium, amperometrische Titration mit 8-Oxychinolinlösung 49; Bestimmung als Cadmiumdiäthyldithiocarbamat 138; Bestimmung mit Dithiocarbamido-Hydrazin 360; Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 253, 257; spezifischer Nachweis 369; Nachweis neben Kupfer 369; Nachweis neben Kupfer mit Hilfe von Kaliumxanthogenat 263; Versuche zur oxydimetrischen Bestimmung 438; Verluste bei der Veraschung 241; konduktometrische Bestimmung in Cadmiumamminkomplexsalzen 97; Bestimmung in biologischem Material und in Nahrungsmitteln 241; polarographische Bestimmung in Lagermetallen 81; Spurenbestimmung in Blei 82; Trennung von Kupfer 50, 360.
Cadmiumamminkomplexsalze, konduktometrische Bestimmung des Ammoniak- und Cadmiumgehaltes 96.
Cadmiumjodid-Stärkelösung zu colorimetrischen Bestimmungen 281.
Calcium, polarographische Bestimmung im Glas 48; spektrochemische Bestimmung in Magnesium 119; spektrochemische Bestimmung in Plasma und Urin 120; Trennung von einem großen Überschuß an Magnesium 137.
Calciumcarbid, Schnellbestimmung in Schlacke 320.
Calciumcyanamid, Bestimmung des Gesamtstickstoffs 71.
Calciumoxalat, Fällung von Calciumoxalat großer Reinheit 138.

Canthariden, Bestimmung des Cantharidins 477.

Cantharadin, Bestimmung in den Canthariden 477.

Capsaicin, colorimetrische Bestimmung in Oleoresina capsici 402.

Carbason, Bestimmung des Gehaltes an freien Aminen 473.

Carbonat-Ion, Nachweis 174.

Carbonylgruppe, Bestimmung nach der Hydroxylamin-Methode 449.

Carbonylverbindungen, genaue Bestimmung $\alpha$, $\beta$-ungesättigter Carbonylverbindungen 296.

Carboxylgruppe, Bestimmung in organischen Säuren 63.

Carotin, Bestimmung in Möhrenmehl 215; Bestimmung neben Vitamin A in der Leber 216; Extraktion aus grünen Blättern 160.

Cellulose, Bestimmung 69; Bestimmung durch Säure-Bichromat-Oxydation 163; Oxydation mit Dichromat 70; Reaktion mit Anthron 152; Bestimmung in Baumwolle und Seilereifasern 162; Bestimmung von Pentosanen 324; siehe auch Kunststoffe.

Celluloseacetat, -propionat, -butyrat, siehe Kunststoffe.

Cerium, Bestimmung als Oxalat 421; maßanalytische Bestimmung mit Permanganat 50; Trennung von Zirkonium 416.

Chemische Koordinationslehre (Hein) 433 [L].

Chemistry of specific, selective and sensitive Reactions (Feigl) 287 [L].

Chinolingelb als innerer Indikator für die Titration von Hypochlorit mit Arsenit 146.

Chlor, Nachweis von freiem Chlor in Trinkwasser 57; Schnellmethode zur Bestimmung in Polyvinylchlorid 469; siehe auch Chlor-Ion.

Chlorat-Ion, Qualitativer Nachweis 167.

Chlordan (Octachlor), Nachweis und quantitative Bestimmung 222.

1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, Einwirkung von Xanthogenat 115; Reaktion mit Aceton 113.

Chloriertes Chlorvinyl, siehe Kunststoffe.

Chlor-Ion, maßanalytische Bestimmung 351; Reaktionen und Nachweis 165; Trennung von Bromid, Jodid und Rhodanid durch Papierchromatographie 286.

Chlorkautschuk, siehe Kunststoffe.

Chlorvinyl, siehe Kunststoffe.

Chlorwasserstoff, Bestimmung von Wasser in Chlorwasserstoff 364.

Chlorzahl 403.

Cholesterin (freies und Gesamtcholesterin), Bestimmung durch direkte Chloroformextraktion 153.

Cholinchlorid, Bestimmung 389; Isolierung mit Cadmiumchlorid 389.

Cholincitrat, Bestimmung 389.

Chrom, colorimetrische Bestimmung neben Mangan 213; Reaktion mit Phenothiazin 129; Bestimmung in Beryllium-Kupferlegierungen 368; Bestimmung in ECN-Stählen 467.

Chrom(III)-ammine, konduktometrische Untersuchung 98.

Chromat-Ion, Nachweis 174.

Chrom-Nickel(18/8)-Stahl, spektrochemische Analyse 119.

Chromatographie von Nucleinsäure-Derivaten 287.

Chromatographie, Trennung der isomeren Hexachlorcyclohexane 219.

Chromatographische Trennung von sym. Trinitrobenzol und m-Dinitrobenzol 273.

Chromatographische Untersuchung von Motorentreibstoffen 398.

Chrysarobin, Untersuchung 401

Cinnamoylameisensäure, empfindlicher Nachweis 62.

Citronensäure, fluorometrische Bestimmung 150; Analytik und natürliche Verbreitung 341; Einwirkung von Bakterien 346; Wirkung als Fettantioxygen 342.

Citronensaft, Bestimmung der Citronensäure 152.

Cocain, Unterscheidung von Amidon 475.

Codein, photometrische Bestimmung 475; Reaktionen 474; Unterscheidung von Amidon 475.

Coffein, Bestimmung in Kaffee und Kaffee-Erzeugnissen 304.

Colophan-Glycerin-Harz, siehe Kunststoffe.

Colophan-Maleinsäure-Glycerin-Harze, siehe Kunststoffe.

Corynanthein, Charakterisierung 476.

Corynanthin, Charakterisierung 476.

Coulometrische Titrationen 356.

Crotylalkohol, Bestimmung 61.

Cupferron-Auszüge und -Fällungen einer Reihe von Elementen 360.

Cyanid-Ion, Bestimmung 297; Nachweis 175, 361.

Cyanoferrat, siehe Eisen(II)cyanid.

Cyanwasserstoff, Bestimmung 371.

Cyclohexanon-Formaldehyd-Harz, siehe Kunststoffe.

Cyclo-Octatetraen, polarographische Untersuchung 63.

DDT, chemische Bestimmung 322; Infrarot-Spektroskopie 122.

Debenal-M., Bestimmung 402.

Decylnitrat, Bestimmung von Nitrat 376.

Dehydroabietinsäure, spezifische Farbreaktion 164.

Dehydroascorbinsäure, Bestimmung in Lebensmitteln 217.

Demerol, Unterscheidung von Amidon 475.

Diacetonalkohol, Schnellbestimmung 387.

Diacetyl, Mikrobestimmung 471.

1,1'-Dianthrimid (Reagens auf Bor), Darstellung 370.

Diazoreagens zur Bestimmung von Thymin 74.

Dicodid, Reaktionen 473.

Diglykole, Bestimmung in Mischungen von Äthylen- und Propylenglykolen 386.

Dihydrostreptomycin, amperometrische Mikrotitration 231; quantitative Bestimmung durch Oxydation mit Perjodat 230.

Diketogulonsäure, Bestimmung in Lebensmitteln 217.

Dilaudid, Reaktionen 473.

Dimethylbrenztraubensäure, empfindlicher Nachweis 62.

Dimethylgloxim, Bestimmung 471.

5,6-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin als Redox-Indikator 117.

m-Dinitrobenzol, analytische Anwendung 113; Bestimmung 65; Nachweis, Ultraviolett-Absorption 275; colorimetrische Bestimmung und chromatographische Trennung von sym. Trinitrobenzol 273.

2,4-Dinitro-rhodanbenzol, Bestimmung 195.

1,3-Dinitro-2,4,5-trichlorbenzol, Bestimmung 194.

Dinitroverbindungen, Reaktionen mit Aceton 113, 192; siehe auch Aromatische Dinitroverbindungen.

Dionin, Unterscheidung von Amidon 475.

Diphenyl, quantitative photometrische Bestimmung in Orangenschalen 161.

Diphenyldisulfid, quantitative Bestimmung 321.

Dithiocarbamido-hydrazin als Reagens 359.

Dithionit, siehe Hydrosulfit.

Dithiooxamid, Reagens auf Kupfer 440.

Dolophin, siehe Amidon.

Doppelbindungen, siehe Kohlenstoffdoppelbindungen.

Dreistoffgemische, Untersuchung 387.

Düngemittel, Bestimmung des Pottaschegehaltes 69.

Duraluminium, Bestimmung von Kupfer 437; siehe auch Aluminiumlegierungen.

Edelmetalle, Nachweis 132.

Eier, Gehalt an Citronensäure 344.

Eigehalt, Bestimmung in Teigwaren 67.

Einführung in die Chemie (Radmacher und Ebert) 208 [L].

Einführung in die Organisch-Technische Chemie (Langenbeck) 148 [L].

Eingesäuertes Pflanzenmaterial, chemische Güteprüfung 38.

Einleitung in das Studium der Chemie (Remsen-Reihler) 431 [L].

Eintropfenreaktion 442.

Eisen, amperometrische Titration mit Cupferron 439, Bestimmung mit N-Benzoylphenylhydroxylamin 366, polarographische Bestimmung 366, polarographische Bestimmung in Gegenwart von Trilon B 283, Reaktion mit Phenothiazin 129, spektrophotometrische Bestimmung neben Aluminium 141; vereinfachte spektralphotometrische Bestimmungsmethode für kleine Konzentrationen 13; Bestimmung im Blutserum mit o-Phenanthrolin 243; Bestimmung im Serum 242; Bestimmung in Titanerzen 144; in Manganbronze 268; in Berylliumverbindungen 57; in Plasma und Urin 120; Trennung von Aluminium 50; Trennung von Zirkonium 416; siehe auch Reduziertes Eisen.

Eisen(II)-cyanid, Reaktion mit Phenothiazin 129.

Eisen(II)- und Eisen(III)-cyanide, Löslichkeit in Pyrophosphatlösungen, 362.

Eisen(III)-Ion, colorimetrische Bestimmung mit Pyramidon 280.

Eisen(II)-oxyd, Bestimmung in Agglomeraten 58.

Eisen(III)-rhodanid, Stabilisierung der Farbe durch Wasserstoffperoxyd 269.

Eiweiß, Bestimmung in Lebensmitteln 304; Bestimmung nach Phillips und van Slyke 74.

Elektroanalyse unter Kontrolle des Kathodenpotentials 356; vielseitig verwendbares Instrument 355.

Elementaranalyse, siehe Organische Elementaranalyse.

Elkosin, Bestimmung 402.

Epinephrin, fluorometrische Bestimmung 480.

Erbse, Analyse des Gärfutters 41.

Erdnußöl, Bestimmung in Mischungen mit Olivenöl 455.

Ergosterin, Bestimmung 458.

Ergotin, Bestimmung 476.

Erz, quantitative Bestimmung sehr kleiner Mengen von Thallium 371.

Essigsäure, Analyse der Gemische mit Propionsäure, Buttersäure und Ameisensäure 62; Bestimmung in gereinigter Ameisensäure 383; Bestimmung neben Propionsäure in Bakterienkulturen 384; neue Farbreaktion 383; Trennung von Salzsäure durch Ausschütteln mit Tributylphosphat 385.

Eucodal, Reaktionen 474.

Europium, Trennung von anderen seltenen Erden 142.

Extraktionsapparat, siehe Schnell-Extraktionsapparat.

Ferrowolfram, Bestimmung des Wolframgehaltes 57.

Fett, Bestimmung im Abwasserschlamm 316; Bestimmung in Milch 157; Bestimmung in Lebensmitteln 304, 455; Bestimmung neben viel Zucker 68; Schnellbestimmung in Würsten 304.

Fettsäuren, konduktometrische und potentiometrische Bestimmung 164; mikroanalytische Bestimmung flüchtiger Fettsäuren 297.

Fettseifen, potentiometrische und konduktometrische Bestimmung 164.

Feuchtigkeit, Messung in einem Gas 362.

Fischleberöle, Bestimmung des Vitamin A-Gehaltes 457.

Flammenanalyse, mikrochemisch 249.

Fleischbrühen, Bestimmung von Penicillin 225; Bestimmung von Benzylpenicillin 227.

Flüssigkeiten mit drei Bestandteilen, Analyse 279.

Flugstaub, quantitative Bestimmung sehr kleiner Mengen von Thallium 371.

Fluor, Bestimmung sehr kleiner Gehalte in Gesteinen 1; Bestimmungsmethoden 13; Bestimmung mit Yatren 4; colorimetrische Bestimmung in Gesteinen 1; Fällung als Lanthanfluorid 10.

Fluor-Ion, Nachweis und stufenphotometrische Bestimmung 103; Nachweis mit Aluminiumoxinat 361; Qualitative Reaktionen 165.

Fluorwasserstoffsäure, Verflüchtigungsverluste beim Abrauchen 127.

Formaldehyd, acidimetrische Titration 382, 383; Nachweis und Bestimmung mit fuchsinschwefliger Säure 150.

Frangula, Untersuchung 401.

Frauenmilch, Untersuchung 158.

Freiberger Aufschluß 424.

Furfurol, Bestimmung 163.

Futtermittel, Bestimmung von Vitamin A 216.

Gärfutter, Analyse 39.

Galalith, siehe Kunststoffe.

Gallium, Bestimmung in Bauxit 53.

Gamma-Hexachlorcyclohexan, Bestimmung in technischen Produkten durch Dehydrochlorierung 347; Bestimmung aus der Löslichkeit 218; chromatographische Bestimmung 348; insekticide Wirkung 347; physikalische und krystallographische Daten 221; Röntgenpulverdiagramm 222; Trennung von den Isomeren durch Verteilungs-Chromatographie 219; siehe auch Hexachlorcyclohexane.

Gammexan siehe Gamma-Hexachlorcyclohexan.

Gas, Messung der Feuchtigkeit 362.

Gasanalyse, Apparat 463; siehe auch Infrarot-Gasanalyse sowie Orsat-Apparat.

Gasvolumetrischer Apparat 46.

Gefrierschutzlösungen, Wasserbestimmung 322.

Gehirn, mikroanalytische Bestimmung flüchtiger Säuren 297.

Germanium, Fällung durch Tannin 447; Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 253, 257.

Gerste, Analyse des Gärfutters 41.

Gesamthämoglobin, Bestimmung 232.

Gesteine, Bestimmung sehr kleiner Fluorgehalte 1; Fundorte 9; Bestimmung von Lithium 129; siehe auch Silicatgesteine.

Getreide, Bestimmung von Nicotinsäure 458.

Gewebe, Bestimmung von Barbitursäurederivaten 234; Extraktion von Lipoiden 479.

Giftstoffe, Bestimmung in der Luft 311.

Gipsdihydrat, Bestimmung 319.

Glas, polarographische Bestimmung von Na+K, Ca, Al, Ba, Pb und Zn 48.

Glaselektrode und ihre Anwendungen (Kratz) 429 [L].

Gluconsäure, Bestimmung mit Perjodat 388.

Glucose, Bestimmung 163.

Glucosidisches Methoxyl, Bestimmung 64.

Glutaminsäure, Oxydation mit Dichromat 70.

Glycarsamid, Bestimmung des Gehaltes an freien Aminen 473.

Glycerin, Bestimmung mit Cer(IV)-sulfat 25.

Glycerin, Bestimmung mit Permanganat 25; mit Cer(IV)-sulfat 25; Bestimmung im Wein 25; Wasserbestimmung 322.

Glycin, Oxydation mit Dichromat 70

Glykol, Wasserbestimmung 322.

cis-Glykole, Titration mit Bleitetraacetat 294.

Gold, Mikromethode zur Abtrennung und Bestimmung 442; Nachweis mit Derivaten der Thiobarbitursäure 133; Reaktion mit Phenothiazin 129.

Grignard-Verbindungen, jodometrische Bestimmung 302.

Grummet, Analyse des Gärfutters 41.

Gummi, Bestimmung von Ruß in gefülltem Gummi 318.

Gußeisen, potentiometrische Bestimmung von Nickel und Chrom 467.

Gußeisenproben, Halbmikromethode zur Schwefelbestimmung 465.

Haare, Nachweis von Wasserstoffperoxyd in menschlichem Haar 80.

Hafer, Analyse des Gärfutters 41.

Halogenidbeschläge-Erzeugung 252.

Harn, Bestimmung des Kaliumgehaltes 240; Bestimmung von Morphin 238; Mikrobestimmung von Mannit 233.

Harnstoff-Formaldehyd-Harze, siehe Kunststoffe.

Harzaustauscher, Anwendung in der analytischen Chemie 106; vgl. auch Ionenaustauscher 99.

Harzaustauscher Wofatit F, Verhalten gegen schwache organische Säuren 106.

Harze, Bestimmung in Absorptionsölen 72; Nachweis von Dehydroabietinsäure 164.

Harzsäuren, konduktometrische und potentiometrische Bestimmung 164.

Harzseifen, konduktometrische und potentiometrische Bestimmung 164.

Heizgase, Bestimmung der organischen Schwefelverbindungen 397.

Helleborus, pharmakochemischer Nachweis 403.

n-Heptan-Konzentrate, Bestimmung von Verunreinigungen 125.

Heroin, Unterscheidung von Amidon 474.

Hexachlorcyclohexane, Analyse mittels Raman-Spektroskopie 220; Bestimmung der Isomeren durch Infrarot-Spektroskopie 122; Bestimmung über den durch Lauge abgespaltenen Chlorwasserstoff 349; Verteilungs-Chromatographie zur Trennung und Identifizierung der Isomeren 219; Dehydrochlorierung 348; siehe auch Gamma-Hexachlorcyclohexan.

Hexacyanoferrat(II)-Ion, Nachweis 176.

Hexacyanoferrat(III)-Ion, Nachweis 176.

Hexamminchrom(III)-nitrat, Darstellung 99.

Hexamethylendiamin, Bestimmung in Nylon 470.

Hexosen, spezifischer Nachweis und spektrophotometrische Bestimmung 387.

Hochofengase, Analysenmethoden 396.

Hochofenschlacke, halbmikrochemische Analyse 161.

Holz, Nachweis von Wasserstoffperoxyd in UV-bestrahltem Holz 80.

Horn, siehe Kunststoffe.

Hühnerfutter, Bestimmung von Sulfachinoxalin und Sulfaguanidin 461.

Hydrochinon, Bestimmung in Styrol 155.

Hydrosulfit, maßanalytische Bestimmung 145.

Hypochlorit, Titration mit Arsenit 146.

Inden, Bestimmung 395; Reaktion mit Benzaldehyd 395.

Indikatoren, Chinolingelb als innerer Indikator für die Titration von Hypochlorit mit arseniger Säure 146; reversible Indikatoren für Titrationen mit Bromat 358; siehe auch Redox-Indikatoren.

Indium, Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 253, 257.

Indol, Bestimmung 472.

Infrarot-Gasanalyse, pneumatisch wirkendes Detektorgerät 123.

Infrarot-Spektroskopie, Anwendung 122.

Innere Elektrolyse, Apparat 326.

Inosit, chemische Bestimmung in Gegenwart von Kohlenhydraten 299.

Ionenaustauscher, Anwendung in der analytischen und präparativen Chemie 106; Mikrobestimmung von Riboflavin 159; siehe auch Harzaustauscher.

Isonicotinsäure, Bestimmung 395.

Isopropylalkohol, Schnellbestimmung 387.

Jod, Mikrobestimmung in organischer Substanz 59.

Jodat-Ion, Qualitativer Nachweis 169.

Jodat-Jodidreaktion, Beschleunigung 359.

Jodid-Ion, Qualitative Reaktionen 167; Trennung von Chlorid, Bromid und Rhodanid 286.

Jodzahl, Mikrobestimmung 450.

Kaffee und Kaffee-Erzeugnisse, Bestimmung von Coffein 304.

Kalium, Bestimmung in Blutserum oder Harn 240; Bestimmung in Blutserum und Urin mit Hilfe des Flammenphotometers 72; colorimetrische Bestimmung in biologischem Material 239; nephelometrische Bestimmung in biologischem und landwirtschaftlichem Material 239; polarographische Bestimmung im Glas 48; spektrochemische Bestimmung in Plasma und Urin 120.

Kaliumcarbonat siehe Pottasche.

Kaliumjodat, Standard für die Titerstellung von Säuren 359; Urtiter-Substanz für sehr verdünnte Säuren 209.

Kanonenmetall, spektrochemische Bestimmung von Aluminium 119.

Kartoffel, Gehalt an Citronensäure 344; Analyse von Kartoffel-Gärfutter 41.

Kartoffelstärke, Bestimmung des Wassergehaltes 454.

Kautschuk siehe Kunststoffe.

Kesselwässer, Bestimmung des Überschusses an Phosphaten 314.

Ketone, Bestimmung 295.

α-Ketoglutarsäure, empfindlicher Nachweis 62.

α-Ketosäuren, empfindlicher Nachweis 62.

Kieselsäure, alkalimetrische Bestimmungsmethode 372; titrimetrische Bestimmung in Alkalisilicaten 373.

Kjeldahl-Aufschluß mit Zusatz von Überchlorsäure 426.

Kleegras, Analyse des Gärfutters 41.

Knochen, Gehalt an Citronensäure 344.

Kobalt, Bestimmung in Beryllium-Kupferlegierungen 368; polarographische Bestimmung in Gegenwart von Trilon B 283.

Kobalt(III)-ammine, konduktometrische Untersuchung 98.

Kohl, Gehalt an Citronensäure 344.

Kohle, Bestimmung des Gesamtschwefels 71; Bestimmung des verbrennlichen Schwefels 70.

Kohlendioxyd, Analyse durch Infrarot-Spektroskopie 122; Apparat zur Schnellbestimmung in der Luft 310.

Kohlendioxydentwickler für die Mikrostickstoffbestimmung 292.

Kohlenhydrate, Bestimmung unter Verwendung von Anthron 230.

Kohlenmonoxyd, Nachweis und Bestimmung in der Luft 306.

Kohlenoxysulfid, Bestimmung 397.

Kohlensäure, Bestimmung der wirksamen Kohlensäure in Backpulver 452; siehe auch Kohlendioxyd.

Kohlenstoff, Mikrobestimmung in organischen Substanzen 292.

Kohlenstoffdoppelbindungen, Nachweis und Bestimmung 451.

Kohlenwasserstoffe, Analyse durch Infrarot-Spektroskopie 122; Genauigkeit der Analyse 464; Bestimmung in der Luft 310; Bestimmung geringer Mengen von Sauerstoff in Kohlenwasserstoffgasen 288.

Kohlenwasserstoffreste, qualitative Bestimmung in organischen Siliciumverbindungen und Polymeren 162.

Kolloidschwefel (Pflanzenschutzmittel), Untersuchung 223.

Kokosnußöl, Bestimmung in Margarine 303.

Koks, Bestimmung des Gesamtschwefels 71; Bestimmung des verbrennlichen Schwefels 70.

Koksofengase, Bestimmung von Äthan 463; Analysenmethoden 396.

Kraut, Analyse des Gärfutters 41.

Kreatin, Bestimmung im Urin 478.

Kreatinin, Bestimmung im Urin 478.

Kresole, colorimetrische Bestimmung der Gemische von m- und p-Kresol 300.

Kumaronharze, siehe Kunststoffe.

Kunststoffe, qualitative Analyse 468.

Kupferoxychlorid-Spritzmittel und -Stäubemittel, Untersuchung 224.

Kupfer, amperometrische Titration 49, 438, 439; Bestimmung mit N-Benzoylphenylhydroxylamin 366; mit Dithiocarbamido-Hydrazin 360; mit Hydrazinsulfat 436; als Isochinolinkomplex 134; elektrolytische Abscheidung aus chlorwasserstoffsauren Lösungen 411; elektrolytische Bestimmung aus phosphorsaurer Lösung 436; Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 253, 258; Mikro- und Makrobestimmung mit α-Nitroso-β-Naphthol 441; Nachweis mit Derivaten der Thiobarbitursäure 133; oxydimetrische Bestimmung 437; photometrische Bestimmung 439; polarographische Bestimmung 366; polarographische Doppelstufe 83; Reaktion mit Phenothiazin 129; Bestimmung im Serum 244; in sulfidischen Erzen 365; in Unterwasser-Schutzanstrichen 365; colorimetrische Bestimmung in Magnesium und Magnesiumlegierungen 368; in Wasser 440; konduktometrische Bestimmung in Kupferamminkomplexen 89; polarographische Bestimmung in Lagermetallen 81; Spurenbestimmung in Blei 82; Bestimmung in Speisegelatine 461; elektrolytische Trennung von kleinen Mengen Cadmium 50; von kleinen Mengen Wismut 412; Trennung von Cadmium 360; Trennung von Eisen und Zink 360.

Kupferamminkomplexsalze, konduktometrische Bestimmung des Ammoniak- und Kupfergehaltes 89.

Kupferlegierungen, Bestimmung des Antimons 414; Einzelbestimmung von Antimon, Mangan und Zink 440.

Lactose, Bestimmung in Milchprodukten 158.

Lävulose, colorimetrische Bestimmung 299.

Lagermetalle, gleichzeitige polarographische Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Nickel und Zink 81.

Landwirtschaftliches Material, Bestimmung des Kaliums 239.

Lanthanfluorid 10.

Lebensmittel, Anwendung der Statistik bei der Berechnung der Bestandteile 214; Bestimmung von Ascorbinsäure, Dehydroascorbinsäure und Diketogulonsäure 217; Bestimmung einiger essentieller Aminosäuren 160; Bestimmung des gebundenen Fettes mit Hilfe von Zephirol 455; Bestimmung von Nicotinsäure 458; Bestimmung kleiner Mengen Zinn 462; Erhöhung des Feuchtigkeitsgehaltes durch Milben 156; mikroanalytische Reinheitsprüfung 302; Mikromethode zur Wasserbestimmung 453; siehe auch Nahrungsmittel.

Leber, mikroanalytische Bestimmung flüchtiger Säuren 297; Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Vitamin A und von $\beta$-Carotin 216.

Lehrbuch der gesamten Chemie (Breusch) 432 [L].

Leichtmetall-Legierungen, Natriumbestimmung 290; potentiometrische Schnellbestimmung von Mangan 211.

Lipoide, Extraktion aus Gewebe 479.

Lithium, Bestimmung als Metaborat 210; flammenphotometrische Bestimmung 405; Mikronachweis 364; Bestimmung in Mineralien und Gesteinen 129.

Luft, siehe Atmosphärische Luft.

Luminal, Nachweis der Barbitursäure 154.

Lumineszenzanalyse, neue Mikrotechnik 279.

Lycopin, Darstellung 461.

Magnalium, Bestimmung von Kupfer 437.

Magnesium, Bestimmung in Aluminiumlegierungen 290; spektrochemische Bestimmung in Plasma und Urin 120; Trennung von Calcium 137; spektrochemische Bestimmung von Calcium in Magnesium 119.

Magnesiumammoniumphosphat-Hexahydrat, thermisches Verhalten 137.

Magnesium-Legierungen, Bestimmung von Kupfer, Blei und Eisen 366; colorimetrische Bestimmung von Beryllium 443; colorimetrische Bestimmung von Kupfer 368; siehe auch Leichtmetall-Legierungen.

Magnesiummetall, colorimetrische Bestimmung von Kupfer 368.

Magnesiumoxalat, Fällung durch Hydrolyse von Äthyloxalat 130.

Mangan, colorimetrische Bestimmung 212; colorimetrische Bestimmung neben Chrom 213; Fällung als Mangan(II)-ammoniumphosphat 187; potentiometrische Schnellbestimmung in Leichtmetall-Legierungen 211; Bestimmung in Kupferlegierungen 440; Spurenbestimmung in Blei 82.

Mangan(II)-ammoniumphosphat, formelreine Ausscheidung 187; thermisches Verhalten 190.

Manganbronze, Bestimmung von Zinn 374; colorimetrische Bestimmung des Eisens 268.

Mannosit-Streptomycin, siehe Streptomycin B.

Mannit, Mikrobestimmung in Blut und Harn 233.

Marbadal, Bestimmung 401.

Margarine, Bestimmung von Milchfett, Kokosnußöl und Palmkernöl 303.

Medinal, Nachweis von Barbitursäure 154.

Messing, Bestimmung von Kupfer 436; von Kupfer, Blei und Eisen 366; von Zink 134; spektrochemische Analyse 119.

Metalle, Anwendung von 8-Oxychinolin zur Extraktion und photometrischen Bestimmung 361.

Metallfällungen und Trennungen mit Cupferron 360.

Metall- und Oxydbeschläge, Erzeugung 252.

Metallische Proben, spektrochemische Methoden zur Analyse 119.

Metaphosphat, Unterscheidung gegenüber Orthophosphat und Pyrophosphat 102.

Methadon, Reaktionen 474; siehe auch Amidon.

Methan, Bestimmung in der Luft 310.

Metopon, mikrochemische Reaktionen zur Identifizierung 474.

Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale (Charlot et Bézier) 434 [L].

Methoxyl, Bestimmung von glucosidischem Methoxyl 64.

Methylbromid, Bestimmung in der Luft 312.

Methylcellulose, siehe Kunststoffe.

Methyldihydromorphinon, siehe Metopon.

2-Methyl-2,4-pentandiol, Bestimmung 387.

Mikroazotometer 448.

Mikrochemische Flammenanalyse 249.

Mikroelementaranalyse 292.

Mikromethode zur Bestimmung der Jod- und Bromzahl 450.

Milch, Ätherperoxyd als Fehlerquelle bei der Fettbestimmung 157; Bestimmung von Fett 157; Bestimmung des Kaliumgehaltes 240; Gehalt an Citronensäure 344.

Milchfett, Bestimmung in Margarine 302.

Milchprodukte, Bestimmung von Lactose 158.

Mineralien, Bestimmung von Lithium 129.

Mineralöl, Bestimmung in Speiseöl 67.

Modern Methods for the Analysis of Aluminium Alloys (Osborn und Stross) 435 [L].

Möhrenmehl, Bestimmung des Carotingehaltes 215.

Molekül und Aufbau der Materie (Wagner) 431 [L].

Molybdän, Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 253, 258.

Monothioäthylenglykol, Bestimmung 294.

Morphin, Bestimmung im Harn 238; Nachweis in biologischem Material 238; Reaktionen 473; Unterscheidung von Amidon 474.

Motorentreibstoffe, chromatographische Untersuchung 398.

Muskeln, mikroanalytische Bestimmung flüchtiger Säuren 297.

Nahrungsmittel, Bestimmung des Cadmiums 241; siehe auch Lebensmittel.

Nahrungsstoffe, fluorometrische Bestimmung von Riboflavin 159.

Naphthazarin, Darstellung 444.

2-Naphthol, Reaktion mit Äpfelsäure 385; fluorometrische Bestimmung 385.

Narcein, Unterscheidung von Amidon 474.

Narcotin, photometrische Bestimmung 475.

Narkotisch wirkende Substanzen, Nachweis in biologischem Material 238.

Natrium, Bestimmung in Aluminium und Leichtmetall-Legierungen 290; Bestimmung in Blutserum und Urin mit Hilfe des Flammenphotometers 72; polarographische Bestimmung im Glas 48; spektrochemische Bestimmung in Plasma und Urin 120; Bestimmung mit 6,8-Dichlorbenzoylharnstoff 47; mit Fluoraluminiumsäure 47; mit Resorcinsulfosäure 47; Überprüfung von Bestimmungsmethoden 47.

Natriumalginat, Schnellmethode zur Bestimmung 428.

Natriumbromidlösung, Anwendung in der analytischen Chemie. III. 103.

Natriumcarbonat, quantitative Bestimmung neben $Na_2SO_4$, $Na_2SO_3$ $Na_2S_2O_3$, $Na_2S$, $Na_2S_2$, $Na_2O$ 199.

Natriumoxyd, quantitative Bestimmung neben $Na_2SO_4$, $Na_2SO_3$, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S$, $Na_2S_2$, $Na_2CO_3$ 199.

Natriumpolysulfid, quantitative Bestimmung neben $Na_2SO_4$, $Na_2SO_3$, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S$, $Na_2O$, $Na_2CO_3$ 199.

Natriumsulfat, quantitative Bestimmung neben $Na_2SO_3$, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S$, $Na_2S_2$, $Na_2O$, $Na_2CO_3$ 199.

Natriumsulfid, quantitative Bestimmung neben $Na_2SO_4$, $Na_2SO_3$, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2$, $Na_2O$, $Na_2CO_3$ 199.

Natriumsulfit, quantitative Bestimmung neben $Na_2SO_4$, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S$, $Na_2S_2$, $Na_2O$, $Na_2CO_3$ 199.

Natriumthiosulfat, quantitative Bestimmung neben $Na_2SO_4$, $Na_2SO_3$, $Na_2S$, $Na_2S_2$, $Na_2O$, $Na_2CO_3$ 199.

Netzschwefel (Pflanzenschutzmittel), Untersuchung 223.

Neutralisationstitrationen, innerer Widerstand 245.

Nichteiweiß-Stickstoff, Mikrobestimmung 234.

Nickel, Flammen- und Mikrokrystallreaktionen, 254, 258; spektrochemische Analyse 119; Bestimmung in Beryllium-Kupferlegierungen 368; Bestimmung in ECN-Stählen 467; konduktometrische Bestimmung in Nickelhexamminbromid 92; photocolorimetrische Bestimmung im Stahl 214; polarographische Bestimmung in Lagermetallen 81; Spurenbestimmung in Blei 82.

Nickelhexamminbromid, konduktometrische Bestimmung des Ammoniak- und Nickelgehaltes 92.

Nicotinamid, fluorometrische Bestimmung in biologischem Material 236.

Nicotinsäure, Bestimmung in Lebensmitteln 458; Bestimmung neben Nicotinsäureamid 460; Bestimmung 395.

Nicotinsäureamid und Derivate, Bestimmung 394, 395; siehe auch Nicotinsäure.

Niederschläge, Verhinderung des Kriechens 279.

Nitrat, Bestimmung in Sprengmitteln 321; colorimetrische Bestimmung 376.

Nitrat-Ion, Nachweis 171; volumetrische Bestimmung 375.

Nitrite, Bestimmung mit α-Naphthylamin 374.

Nitrit-Ion, Nachweis 171.

Nitritpökelsalz, Untersuchung 156.

Nitrocellulose, siehe Kunststoffe.

Nucleinsäure, Untersuchung 75.

Nucleinsäure-Derivate, Chromatographie 287.

Nylon, Analyse 470.

Octachlor, siehe Chlordan.

Oleoresina capsici, colorimetrische Bestimmungsmethode von Capsaicin 402.

Olivenöl, Bestimmung von Erdnußöl in Mischungen mit Olivenöl 455; Nachweis und Bestimmung auf Grund seines Squalengehaltes 66; Squalenzahl 67.

Orangenschalen, quantitative photometrische Bestimmung von Diphenyl 161.

Organische Chemie (Freudenberg) 147 [L].

Organische Chemie, Repetitorium für Studierende (Hellmich) 147 [L].

Organische Elementaranalyse, Beimischung schwerer Isotopen zur Analysensubstanz 380; Cyanid-Störungen bei der qualitativen Mikroanalyse 381.

Organische Säuren, Analyse von Mischungen durch Extraktion 62; Verhalten im Harzaustauscher Wofatit F 10C.

Organische Schwefelverbindungen in Heizgasen 397.

Organische Siliciumverbindungen und Polymere, qualitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffreste 162.

Organische Substanz, Mikrobestimmung von Jod 59; siehe auch organische Verbindungen.

Organische Verbindungen, Bestimmung des Schwefels 58.

Organisch-Technische Chemie (Langenbeck) 148 [L].

Orsat-Apparat 463.

Orthophosphat, Unterscheidung gegenüber Metaphosphat und Pyrophosphat 102.

Osen, Nachweis 114.

Oxalessigsäure, empfindlicher Nachweis 62.

Oxin, siehe 8-Oxychinolin.

8-Oxychinolin, analytische Auswertung von Reaktionen 128; Anwendungen der qualitativen Reaktionen mit Oxin 361; Extraktion und photometrische Bestimmung einiger Metalloxinate 361.

Oxydimetrie, Propylendiamin-Eisen-(II)-sulfat-4-Hydrat als Standard 117.

Oxyd- und Metallbeschläge, Erzeugung 252.

Ozon, Bestimmung in der Luft 305.

Palladium, Nachweis mit Derivaten der Thiobarbitursäure 133; Reaktion mit Phenothiazin 129.

Palmkernöl, Bestimmung in Margarine 303.

Papier, Prüfung auf Aschenbestandteile 361.

Papierchromatographie, qualitative Trennung von Aluminium und Beryllium 285; Trennung und Bestimmung der Zuckerarten 285; Trennung von Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid 286; verfeinerte Methode 285.

Pektin, Grädigkeitsbestimmung in Zuckergelees 303.

Penicillin, Analyse durch Infrarot-Spektroskopie 122; Bestimmung in Fleischbrühen und Endprodukten 225; Bestimmung von krystallisierten Penicillin 225; Bestimmung des Wassergehaltes 226; Reinigung und Charakterisierung durch Ausschütteln 126.

Penicillin G, siehe Benzylpenicillin.

Pentosane, Bestimmung 163; Bestimmung in Cellulose 324.

Perchlorsäure, Verflüchtigungsverluste beim Abrauchen 127.

Perjodsäure, jodometrische Bestimmung 27.

Peroxyde, Bildung 77; Nachweis durch Schwärzung der Photoschicht 78.

Pflanzenmaterial, chemische Güteprüfung eingesäuerten Pflanzenmaterials 38.

Pflanzennährlösungen, colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak 145.

Pflanzenschutzmittel, Analyse 192; Norm-Prüfungsvorschriften 223.

Pflanzliches Material, Bestimmung kleiner Mengen Bor 370.

$p_H$, Bestimmung in Abwässern 315; Bestimmung in sauren Lösungen 278; siehe auch Wasserstoffionen-Konzentration.

Pharmazeutische Präparate, Bestimmung von Aneurin 403.

o-Phenanthrolin, Bestimmung des Eisengehaltes im Blutserum 243.

Phenole, amperometrische Titration mit Diazoniumsalzen 393.

Phenol-Colophan, siehe Kunststoffe.

Phenol-Formaldehyd-Harz, siehe Kunststoffe.

Phenol-(Kresol)-Formaldehyd-Harz, siehe Kunststoffe.

Phenothiazin als Reagens 129.

N-Phenylanthranilsäure als Indikator 118.

Phenylthioacetat, quantitative Bestimmung 321.

Phosphat, Bestimmung in Kesselwässern 314; in Plasma und Urin 480; neue Methode zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure 270.

Phosphat-Ion, Nachweis 172.

Phosphor, Bestimmung in Beryllium-Kupferlegierungen 368; Bestimmung in den Thomasschlacken 319; Methode der Veraschung 17; Schnellbestimmung von radioaktivem Phosphor 323.

Phosphorsäure, Entfernung im Gange der qualitativen Analyse 127; Fällung als Mangan(II)ammoniumphosphat 191; Bestimmung in Phosphaten 270.

Photocolorimetrie mit direkter Ablesung 280.

Photometrische Analysen, Genauigkeit 358.

Phthalsäure-Glycerinester, siehe Kunststoffe.

Phthalsäureharze, siehe Kunststoffe.

Physikalische Methoden der analytischen Chemie (Böttger, Goubeau, Rienäcker und Schuhknecht) 430[L].

Physik, Lehrbuch (Westphal) 429 [L].

Phytin, ein Ester der Pyrophosphorsäure 51.

Picolin-Derivate, Bestimmung 394.

Pikrinsäure, colorimetrische Bestimmung 301.

Pilze, Gehalt an Citronensäure 344.

Plasma, Bestimmung des Reststickstoffs 234; quantitative Bestimmung von Na, K, Ca, Mg und Fe 120; Bestimmung von Phosphat 480.

Platin, Nachweis mit Derivaten der Thiobarbitursäure 133; Reaktion mit Phenothiazin 129.

Polarisationsmikroskop (Burry) 430 [L].

Polarogramme nach ungedämpfter Arbeitsmethode 281.

Polarographie, moderne Entwicklung 281.

Polarographische Analyse von Produkten der Zinkmetallurgie 282.

Polarographische Anlagen, Verbesserung der Genauigkeit 282.

Polarographische Arbeitsmethoden (Stackelberg) 429 [L].

Polarographische Bestimmung von fünfwertigem Antimon in Gegenwart fünfwertigen Arsens 282; von Benzol 284; von Eisen und Kobalt 283; von Kupfer, Blei und Eisen 366; von Kupfer, Cadmium, Nickel und Zink in Lagermetallen 81; von Zinn in Stahl 284; siehe ferner 48.

Polarographische Bestimmungen, Theorie 66.

Polymere, Analyse 470.

Polymerisate von Butadien und Styrol, Infrarot-Spektroskopie 124.

Polystyrol, siehe Kunststoffe.

Polyvinylacetat, siehe Kunststoffe.

Polyvinalkohol, siehe Kunsttoffe.

Polyvinylchlorid, Schnellmethode zur Chlorbestimmung 469.

Polyvinylester, siehe Kunststoffe.

Pottasche, Bestimmung in Düngemitteln 69.

Praxis der Abwasserreinigung (Husmann) 218 [L].

Precain, Unterscheidung von Amidon 474.

Probenahme 209.

Procain, spektrophotometrische Bestimmung 75.

Propionsäure, Bestimmung neben Essigsäure in Bakterienkulturen 384; Analyse der Gemische mit Buttersäure, Essigsäure und Ameisensäure 62.

Propylenglykol, Bestimmung von beigemengten Diglykolen 386.

Propylendiamin-Eisen(II)-sulfat-4-Hydrat als Standard für die Oxydimetrie 117, Darstellung 117.

Pyramidon und Oxydationsmittel, Redox-Gleichgewicht 280.

Pyridin, Reaktion nach König 460; siehe auch N-alkylierte Pyridine 394.

$\beta$-Pyridylcarbinol, colorimetrische Bestimmung 452.

Pyrophosphat, Unterscheidung gegenüber Orthophosphat und Metaphosphat 102.

Quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen 187.

Quecksilber, Bestimmung von Spuren 357; Bestimmung in Unterwasser-Schutzanstrichen 365; Flammen- und Mikro-Krystallreaktionen 254, 258; konduktometrische Bestimmung in Quecksilberdiamminchlorid 99; Nachweis mit Derivaten der Thiobarbitursäure 133; Reaktion mit Phenothiazin 129.

Quecksilberdiamminchlorid, konduktometrische Bestimmung des Ammoniak- und Quecksilbergehaltes 99.

Quecksilberkathodenzelle, einfache Form 210.

Quecksilber(II)-nitrat, Leitfähigkeitstitration mit Kaliumcyanid 142.

Radioaktiver Phosphor, Schnellbestimmung 323.

Raman-Spektroskopie zur Analyse der Hexachlorcyclohexane 220.

Ratte, Bestimmung freier Aminosäuren im Gewebe der Ratte 286.

Réactifs pour l'analyse qualitative minérale (Wenger und Rusconi) 435 [L].

Redox-Indikatoren, 5,6-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin 117; N-Phenylanthranilsäure 118.

Reduziertes Eisen, Bestimmung in Vitamin-Anreicherungen 217.

Registrierinstrumente (Palm und Roth) 430 [L].

Reststickstoff, siehe Nichteiweiß-Stickstoff.

Resulfon, Bestimmung 402.

Reversion 356.

Rhabarber, Untersuchung 401.

Rhamnus carthartica, Untersuchung 401.

Rhenium, Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 254, 258.

Rhodanid, Trennung von Chlorid, Bromid und Jodid durch Papierchromatographie 286; siehe auch Thiocyanat.

Rhodanid-Ion, Nachweis 175.

Riboflavin, fluorometrische Bestimmung 159; Mikrobestimmung durch synthetische Ionenaustauscher 159.

Rohbaumwolle, Bestimmung des Wachsgehaltes 320.

Roheisen, potentiometrische Bestimmung von Nickel und Chrom 467.

Rohfaser, Bestimmung in Lebensmitteln 304.

Rotklee, Analyse des Gärfutters 41.

Rüben, Analyse eingesäuerter Rüben 41.

Rumex, Untersuchung 401.

Ruocid, Bestimmung 402.

Ruß, Bestimmung in gefülltem Gummi 317.

Saccharin, Nachweis 154.

Sauerstoff, Apparat zur Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoff 289; Bestimmung geringer Mengen in Kohlenwasserstoffgasen 288.

Sauerstoffbedarf, Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs in Abwässern 70.

Salpetersäureester, Bestimmung von Nitrat 376.

Salzsäure, Trennung von Essigsäure durch Ausschütteln mit Tributylphosphat 385.

Samarium, Trennung von anderen seltenen Erden 142.

Säure, jodometrische Bestimmung in der Mikroanalyse 23.

Scandium, Nachweis und Bestimmung mit Chinalizarin 52.

Scandiumphytat, siehe Scandiumpyrophosphat.

Scandiumpyrophosphat, Beziehungen zum Scandiumphytat 51.

Schiedsanalysen, Eignung der spektrochemischen Analysenverfahren zu Schiedsanalysen 118.

Schlacke, Schnellbestimmung von Calciumcarbid 320.

Schlafmittel, Nachweis in biologischem Material 238.

Schmieröle, Identifizierung durch Infrarot-Spektroskopie 124.

Schnell-Extraktionsapparat 126.

Schnellschneidestähle, Bestimmung des Wolframgehaltes 57.

Schwefel, Bestimmung in der Atmosphäre 313; Bestimmung in festen Brennstoffen 466; Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen und Koks 71; Bestimmung des verbrennlichen Schwefels in Kohle, Anthrazit und Koks 70; Halbmikromethode zur Bestimmung in Gußeisenproben 465; Bestimmung der organischen Schwefelverbindungen in Heizgasen 397; Bestimmung in organischen Verbindungen 58; siehe auch Kolloidschwefel, Netzschwefel, Stäubeschwefel.

Schwefeldioxyd, Bestimmung in Gegenwart von Stickoxyden 378; Bestimmung von $SO_3$ und $H_2SO_4$ in flüssigem Schwefeldioxyd 207.

Schwefelhaltige Anionen, quantitative Bestimmung 199.

Schwefelkohlenstoff, Bestimmung in wäßriger Lösung 371.

Schwefelsäure, Bestimmung im flüssigen Schwefeldioxyd 207.

Schwefeltrioxyd, Bestimmung in flüssigem Schwefeldioxyd 207.

Schwefelwasserstoff, Verbesserung der colorimetrischen Methylenblaumethode 377.

Schweflige Säure, Mikronachweis 56.

Schweiß, Bestimmung des $p_H$-Wertes 478.

Sebacinsäure, Bestimmung 470.

Seifen, siehe Fettseifen, Harzseifen.

Seilereifasern, Bestimmung der Cellulose 162.

Selen, Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 254, 258; als Katalysator beim Kjeldahl-Aufschluß 148.

Selenige Säure, colorimetrische Bestimmung mit Cadmiumjodid-Stärkelösung 281.

Seltene Erden, Methode zur Trennung 142; Unterdrückung der Cyanbanden im Kohlebogenspektrum 121; wichtigste Linien im Bogenspektrum 121.

Sennablätter, Untersuchung 401.

Serum, Bestimmung von Antistin 244; Bestimmung des Reststickstoffs 234; siehe auch Blutserum.

Serumeisen, Bestimmung 242.

Serumkupfer, Bestimmung 244.

Silber, Bestimmung in Beryllium-Kupferlegierungen 368; colorimetrische Bestimmung 132; Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 254, 259; gravimetrische Mikro- und Makrobestimmung mit $\alpha$-Nitroso-$\beta$-Naphthol 441; konduktometrische Bestimmung in Silberdiamminnitrat 93; Nachweis und colorimetrische Bestimmung geringster Mengen 442; Nachweis mit Derivaten der Thiobarbitursäure 133; Reaktion mit Phenothiazin 129.

Silberchlorid, Bestimmung sehr geringer Mengen 442.

Silberdiamminnitrat, konduktometrische Bestimmung des Ammoniak- und Silbergehaltes 92.

Silbereisencyanide, Umsetzung mit Alkalirhodaniden 362.

Silicate, Vereinfachung der Berzelius-Methode zur Alkalibestimmung 130.

Silicatgesteine, Bestimmung des Berylliums 134; siehe auch Gesteine.

Silicat-Ion, Nachweis 172.

Silicone, siehe Organische Siliciumverbindungen.

Sparteinsulfat, Bestimmung 395.

Speisefett, Bestimmung des Gehaltes an Olivenöl 67.

Speisegelatine, Bestimmung geringer Mengen Kupfer, Blei und Zink 461.

Speiseöl, Bestimmung des Gehaltes an Mineralöl und an Olivenöl 67.

Spektralanalyse, Eignung spektrochemischer Analysenverfahren für Schiedsanalysen 118; lokale Spektralanalyse von wenig legiertem Stahl 120; spektrographische Analyse von Bronzen 119; von Cr-Ni (18/8)-Stahl 119; spektrochemische Untersuchung kleinster Flächenzonen 120; Unterdrückung der Cyanbanden im Kohlebogenspektrum der seltenen Erden 121; die wichtigsten Linien im Bogenspektrum der seltenen Erden 121.

Spektrophotometrische Differenzmethode zur Bestimmung geringer Mengen von Aluminium neben ebensolchen von Eisen 141.

Sprengmittel, Bestimmung von anorganischen Nitraten 321.

Sprit, quantitative Bestimmung aliphatischer Amine 157.

Squalenzahl von Ölen 67.

Stärke, Reaktion mit Anthron 152.

Stäubeschwefel (Weinbergschwefel), Untersuchung 224.

Stahl, siehe auch Chrom-Nickel (18/8)-Stahl.

Stahl, lokale Spektralanalyse 120; photocolorimetrische Nickelbestimmung 214; polarographische Bestimmung von Zinn 284; potentiometrische Bestimmung von Nickel und Chrom 467; siehe auch Chrom-Nickel (18/8)-Stahl, sowie Schnellschneidestähle.

Statistische Methoden, Anwendung in der analytischen Chemie 209.

Statistik der Analysenfehler 209.

Statistik, Anwendung bei der Berechnung der Bestandteile in gewissen Lebensmitteln 214.

Stickstoff, Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Calciumcyanamid 71; Kjeldahlaufschluß 426; Mikrobestimmung nach Kjeldahl-Parnas 17; Modifikation der Kjeldahlmethode 403; Mikro-Dumas-Methode 292.

Stoppelklee, Analyse des Gärfutters 41.

Streptomycin, amperometrische Mikrotitration 231; Farbreaktionen 229; siehe auch Dihydrostreptomycin.

Streptomycin B, colorimetrische Bestimmung 230.

Styrol, Infrarot-Spektroskopie der Polymerisate 124.

Succinylsulfathiazol, Bestimmung von freiem Sulfathiazol 473.

Sulfachinoxalin, Bestimmung in Hühnerfutter 461.

Sulfaguanidin, Bestimmung 402; Bestimmung in Hühnerfutter 461.

Sulfamid-Formaldehyd-Harze, siehe Kunststoffe.

Sulfathiazol, Bestimmung in Succinylsulfathiazol 473.

Sulfat-Ion, Nachweis 170.

Sulfid-Ion, potentiometrische Bestimmung 200; qualitativer Nachweis, 169.

Sulfische Erze, Bestimmung von Kupfer 365.

Sulfit-Ion, Mikronachweis 56; Reaktionen 169.

Sulfonamide, Bestimmung 401.

Supronalum, Bestimmung 402.

Tabakextrakt, Bestimmung des Nicotingehaltes 224.

Teigwaren, Bestimmung des Eigehaltes 67.

Tellur, Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 255, 259; spektrochemische Bestimmung in Blei 119.

Tellurate, quantitative Trennung von Telluriten 146.

Telluritè, quantitative Trennung von Telluraten 146.

Terbium, Abscheidung als Terbiumperoxyd 142.

Tetraäthylblei, Bestimmung in der Luft 311.

1,3,6,8-Tetranitro-carbazol, Bestimmung 196.

Tetranitromethan, Bestimmung 65.

Thallium, Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 255, 259; neue Mikroreaktion 143; qualitativer Nachweis 370; quantitative Bestimmung sehr kleiner Mengen in Erz und Flugstaub 371; Reaktion mit Phenothiazin 129.

Thebain, photometrische Bestimmung 475.

Theobromin, Bestimmung in Natriumsalicylat und in Theobromin 403.

Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative (Charlot) 434 [L].

Thiocyanat, Titration mit Jodat 60.

Thioharnstoff, Bestimmung durch Titration mit Kupfersulfatlösung 61.

Thioharnstoff-Formaldehyd-Harze, siehe Kunststoffe.

Thiophenol, quantitative Bestimmung 321.

Thiosulfat-Ion, Reaktionen 170.

Thomasschlacken, Bestimmung des Gesamtphosphors 319.

Thorium, Trennung von Zirkonium 416.

Thymianöl, Bestimmung von Thymol 472.

Thymin, Bestimmung 74.

Thymol, Bestimmung in Thymianöl 472; Trübungstest 76.

Thymonucleinsäure, Bestimmung des Thymingehaltes 75; Darstellung aus Kalbsthymus 75.

Titan, Bestimmung 12; Bestimmung mit N-Benzoylphenylhydroxylamin 366; Bestimmung in Titanerzen 144.

Titanerze, Bestimmung des Titans 144.

Tomate, Gehalt an Citronensäure 344.

Traubenkernöl, Squalenzahl 67.

Trichloräthylen, Bestimmung im Wasser 315.

Trikresylphosphat, qualitativer und quantitativer Nachweis von Trikresylphosphat 320.

Trilon B 283.

1,3,5 Trinitrobenzol, Bestimmung 65, 274; colorimetrische Bestimmung und chromatographische Trennung von m-Dinitrobenzol 273; qualitativer Nachweis durch Farbreaktion 274.

1,3,5-Trinitro-2,4,6-trichlorbenzol, Bestimmung 194.

Trinkwasser, Nachweis von freiem Chlor 57.

Trockenei, Bestimmung des Verderbgrades 456.

Trockenfrüchte, Reinheitsprüfung 302.

d-Tubocurarin, Bestimmung 475.

Tyrosin, Oxydation mit Dichromat 70.

Ultramikrowaagen 278.

Uran, Reaktion mit Phenothiazin 129; Trennung von Vanadium 55; Vorschrift zur Rückgewinnung aus Rückständen 131.

Urin, Bestimmung von Kreatin und Kreatinin 478; Bestimmung von Natrium und Kalium mit Hilfe des Flammenphotometers 72; Bestimmung von Phosphat 480; spektrochemische Bestimmung von Na, K, Ca, Mg und Fe 120.

Urobilinogen, Feststellung 237.

Urtiter-Substanz für sehr verdünnte Säuren (Kaliumjodat) 209.

Vanadium, Reaktion mit Phenothiazin 129; Trennung von Aluminium, Beryllium und Uran mittels Kupferron 55.

Vanillin, Bestimmung durch Oxydation zu Vanillisäure 301.

Veraschung, Fehlerquellen, Katalysatoren 17.

Veratrum, pharmakochemischer Nachweis 403.

Verflüchtigungsverluste beim Abrauchen mit Perchlorsäure und Fluorwasserstoffsäure 127.

Verseifungszahl, Bestimmung 298; Bestimmung in Wachsen 298.

Verzuckerungsprozesse, analytische Verfahren zur Kontrolle 163.

Vinylverbindungen, Bestimmung 61.

Vitamin A, Bestimmung neben $\beta$-Carotin in der Leber 216; Bestimmung in Fischleberölen 457; Bestimmung in Futtermitteln 216.

Vitamin A-Acetat, Stabilität 160.

Vitamin-Anreicherungen, Bestimmung von reduziertem Eisen 217.

Vitamin C, Bestimmung im Blutplasma, Serum und im Vollblut 236.

Vitamin D, Bestimmung 458.

Vollblut, Bestimmung von Antistin 244; Bestimmung des Vitamins C 236.

Wachs, Bestimmung in Rohbaumwolle 320.

Wachse, Bestimmung der Verseifungszahl 298.

Wasser, Auffang und Meßgerät für die Bestimmung von Wasser 316; Bestimmung in Chlorwasserstoff 364; Bestimmung in Glykol, Glycerin und Gefrierschutzlösungen 322; Bestimmung in frischer Kartoffelstärke 454; Mikrobestimmung in Lebensmitteln 453; Bestimmung nach der Methode von Karl Fischer 363; Bestimmung des Salzgehaltes von Flußwasser mit Hilfe eines automatisch registrierenden Leitfähigkeitsmessers 314; Bestimmung von Trichloräthylen in Wasser 315; colorimetrische Bestimmung von Kupfer in Wasser 440; elektrische Methoden für die Wasseranalyse 314; Kontrolle der Genauigkeit von Wasseranalysen 313; siehe auch Abwasser, sowie Trinkwasser.

Wasserdampf, Analyse durch Infrarot-Spektroskopie 122.

Wasserstoff, Bestimmung in schmiedbaren Aluminiumlegierungen 140; Mikrobestimmung in organischen Substanzen 292.

Wasserstoffionen Konzentration, Bestimmung im Schweiß 478; siehe auch $p_H$ Bestimmung.

Wasserstoffperoxyd, Bildung 77; colorimetrische Bestimmung mit Pyramidon 280; empfindlicher Nachweis 46; Nachweis mit Bleisulfid 77; Nachweis in gebleichtem menschlichen Haar 80; in UV bestrahltem Holz 80; Nachweis durch Schwärzung der Photoschicht 78; Strahlung beim Zerfall 77.

Wein, Bestimmung des Glycerins 24, 29.

Weinbergschwefel, siehe Stäubeschwefel.

Weizenkeimlingsöl, Squalenzahl 67.

Wismut, Bestimmung in biologischem Material 241; colorimetrische Bestimmung 360; elektrolytische Trennung von Kupfer 412; Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 255, 259; Trennung 242.

Wofatit F, Verhalten gegen schwache organische Säuren 106.

Wolfram, Bestimmung in Ferrowolfram und Schnellschneidestählen 57.

Wolframsäure, Trennung von Arsensäure 379.

Würste, Schnellbestimmung von Fett 304.

Xanthogenat, Einwirkung von 1-Chlor-2,4 Dinitrobenzol auf Xanthogenat 115.

Xylole, Untersuchung der Mischungen der Xylole 393.

Yohimbin, Bestimmung 395; Reaktionen 476.

Zimtaldehyd, mikrochemischer Nachweis in Zimtfälschungen 159.

Zink, amperometrische Titration 49, 438; Bestimmung als Isochinolinkomplex 134; Bestimmung in Kupferlegierungen 440; Spurenbestimmung in Blei 82; Bestimmung in Speisegelatine 461; Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 255, 260; konduktometrische Bestimmung in Zinktetramminchlorid 96; polarographische Analyse von Produkten der Zinkmetallurgie 282; polarographische Bestimmung im Glas 48; polarographische Bestimmung in Lagermetallen 81; spektrochemische Analyse von Zink und Zinklegierungen 119.

Zinklegierungen, Bestimmung von Kupfer, Blei und Eisen 366.

Zinktetramminchlorid, konduktometrische Bestimmung des Ammoniak- und Zinkgehaltes 96.

Zinn, Bestimmung nach der Tanninmethode 374, 447; elektrolytische Bestimmung 266, Flammen- und Mikrokrystallreaktionen 255, 260; Mikroreaktion 54; Bestimmung mit Dithiol in Lebensmitteln 462; Bestimmung in Manganbronzen 374; polarographische Bestimmung in Stahl 284; spektrochemische Analyse 119; spektrochemische Bestimmung in Blei 119.

Zinnlösungen, Reduktion antimonhaltiger Zinnlösungen 373.

Zinnlegierungen, Bestimmung von Kupfer 436.

Zirkon, Bestimmung nach der Mandelsäuremethode 445, 446; Bestimmung in Beryllium-Kupferlegierungen 368; Zirkonium, Tannintrennungsmethode 447; Trennung als Arsenat von Eisen, Aluminium, Thorium und Cerium 416; Untersuchung feuerfester Zirkonium enthaltender Materialien 447.
Zirkonmineralien, Untersuchung 447.
Zucker, Adsorption von Zuckern an Entfärbungskohlen 298; konduktometrische Bestimmung der Asche in weißem Zucker 455; Oxydation mit Dichromat 70.
Zuckerarten, Papierchromatographie 285.
Zuckergelee, Bestimmung der Grädigkeit eines Pektins 303.